

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

**Dipartimento di Chimica Industriale “Toso
Montanari”**

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica
Industriale

**Reforming dell'etanolo con processo ciclico: studio
della reattività di ossidi misti con struttura spinello**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Andrea Vassoi

RELATORE

Chiar.mo Prof. Fabrizio Cavani

CORRELATORE

Dott.ssa Olena Vozniuk

Dott. Massimiliano Mari

Sessione II

Anno Accademico 2014-2015

A Rosa

Produzione Idrogeno

Processo Steam-Iron

Reforming etanolo

Ossidi misti a base di Ferro

ABSTRACT

This work deals with a study on the feasibility of a new process, aimed at the production of hydrogen from water and ethanol (a compound obtained starting from biomasses), with inherent separation of hydrogen from C-containing products. The strategy of the process includes a first step, during which a metal oxide is contacted with ethanol at high temperature; during this step, the metal oxide is reduced and the corresponding metallic form develops. During the second step, the reduced metal compound is contacted at high temperature with water, to produce molecular hydrogen and with formation of the original metal oxide.

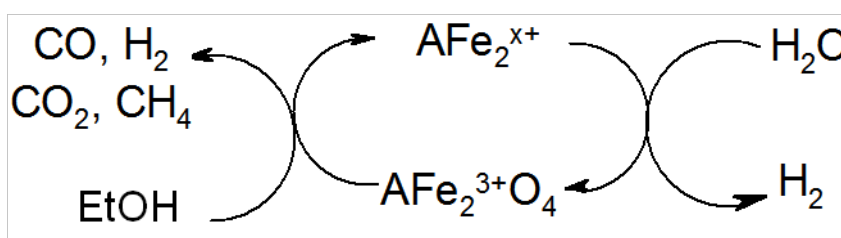


Figura A1: the chemical-loop reforming of ethanol over M-modified ferrospinel.

In overall, the combination of the two steps within the cycle process corresponds to ethanol reforming, where however CO_x and H₂ are produced separately. Various mixed metal oxides were used as electrons and ionic oxygen carriers, all of them being characterized by the spinel structure typical of M-modified non-stoichiometric ferrites: M_{0,6}Fe_{2,4}O₄ (M = Co, Mn or Co/Mn). The first step was investigated in depth; it was found that besides the generation of the expected CO, CO₂ and H₂O, the products of ethanol anaerobic oxidation, also a large amount of H₂ and *coke* were produced. The latter is highly undesired, since it affects the second step, during which water is fed over the pre-reduced spinel at high temperature. The behavior of the different spinels was affected by the nature of the divalent metal cation.

The new materials were tested in terms of both redox proprieties and catalytic activity to generate hydrogen.

Still the problem of *coke* formation remains the greater challenge to solve.

Sommaro

1. INTRODUZIONE	11
1.1. <i>Breve panoramica sull'energia rinnovabile</i>	13
1.1.1. Problematiche associate all'utilizzo delle fonti rinnovabili	14
1.1.2. Problemi peculiari delle biomasse	16
1.2. <i>Nuovi vettori energetici: l'Idrogeno</i>	17
1.2.1. Prospettive future	18
1.2.2. Lo stato dell'arte	19
1.2.3. Usi industriali dell'idrogeno	29
1.2.4. L'industria odierna dell'Idrogeno	30
1.3. <i>Produzione di Idrogeno a basso impatto ambientale</i>	35
1.3.1. Idrogeno da biomasse	35
1.3.2. L'idrogeno dall'acqua	41
1.4. <i>Cicli termochimici per la produzione d'idrogeno</i>	43
1.4.1. Il processo <i>Steam Iron</i>	45
1.5. <i>Scopo della tesi</i>	51
2. PARTE SPERIMENTALE	53
2.1. <i>Sintesi dei materiali</i>	53
2.2. <i>Tecniche di caratterizzazione</i>	55
2.2.1. XRD	56
2.2.2. Analisi in programmata di temperatura (TPR)	57
2.2.3. Analisi BET	58
2.3. <i>Test catalitici</i>	61
2.3.1. Apparati per i test catalitici	61
2.3.2. Calcoli e parametri per i test catalitici	66
2.4. <i>Problemi di sicurezza dei materiali utilizzati</i>	72
2.4.1. Sintesi del catalizzatore	73
2.4.2. Reagenti	74
3. RISULTATI E DISCUSSIONE	75
3.1. <i>Caratterizzazione delle ferriti</i>	75
3.1.1. Caratterizzazione XRD	75
3.1.2. Caratterizzazione BET	76
3.1.3. Caratterizzazione morfologia al TEM	77

Sommario

3.1.4.	Caratterizzazione TPR	78
3.2.	<i>Test di reattività catalitica</i>	83
3.2.1.	Riduzioni delle ferriti metallo-modificate con etanolo alla temperatura di 450 °C	84
3.2.2.	Ri-ossidazione delle ferriti metallo-modificate con vapore d'acqua alla temperatura di 450 °C	91
4.	CONCLUSIONI E PROSPETTIVE	95
5.	BIBLIOGRAFIA	97

1. INTRODUZIONE

Negli ultimi anni i problemi ambientali, soprattutto quelli legati al cambiamento climatico e all'inquinamento atmosferico, stanno diventando via via sempre più evidenti a causa dei loro effetti sull'uomo e sull'ambiente.

È scientificamente dimostrato che il motivo di questi problemi è da ricondurre alle attività antropiche, atte a soddisfare la crescente richiesta energetica che il nostro stile di vita richiede.

La causa principale dei cambiamenti climatici, come il riscaldamento globale, è la produzione di energia. Questo è dovuto all'enorme utilizzo di derivati dei combustibili fossili, i quali implicano l'emissione di un'incredibile quantità di CO₂, considerato il gas maggior responsabile dell'effetto serra.

Inoltre, i combustibili derivanti da fonti fossili sono sfruttati utilizzando tecnologie a bassa efficienza termodinamica, come ad esempio i motori a combustione interna, tipicamente utilizzati negli autotrasporti e in sistemi stazionari per la generazione di energia.

Il continuo aumento della richiesta energetica globale rende necessario l'utilizzo di un approccio innovativo in grado di incrementare la produzione necessaria a soddisfare la domanda ma capace, al contempo, di ridurre le emissioni di CO₂.

Molte proposte sono state avanzate sia dal mondo scientifico sia da quello politico, ma il principale ostacolo alla loro applicazione risiede essenzialmente nell'elevato costo di applicazione delle nuove tecnologie.

Le varie soluzioni suggerite dai ricercatori internazionali possono essere divise in tre categorie principali:

- Riduzione dei consumi energetici, sia per la sua produzione sia per il suo utilizzo (ad esempio, riduzione delle perdite termiche dagli edifici attraverso l'uso d'isolanti termici).
- Riduzione delle emissioni di gas-serra diminuendo l'utilizzo di combustibili fossili.

Introduzione

- Utilizzo di fonti energetiche di natura rinnovabile e nuove tecnologie a esse dedicate.

La prima proposta, che risulta essere la più pratica e fattibile, è stata già adottata da alcuni Paesi, anche se la sua validità risulta ancora fortemente influenzata dal contesto politico delle varie Nazioni.

Uno dei migliori esempi di applicazione di questa misura di “primo soccorso” per il Pianeta è la costruzione di impianti di co-generazione ad alta efficienza per la produzione contemporanea di energia meccanica (solitamente trasformata in energia elettrica) e di calore (utilizzabile per riscaldamento di edifici e/o per processi industriali). La prima Nazione ad utilizzare questa tipologia di impianti è stata la Germania, specialmente in zone rurali dove è più difficile la distribuzione dell’energia. L’altra soluzione, che oramai è applicata frequentemente anche in Italia, è il miglioramento dell’isolamento termico delle abitazioni già esistenti, il quale ha portato a ulteriori passi in avanti nel risparmio energetico.

Una soluzione nel medio periodo, comunque non risolutiva del problema, è la realizzazione di nuovi impianti nucleari. La tecnologia è ben conosciuta, ma richiede comunque 20-30 anni per la costruzione di nuove strutture. Gli enormi investimenti finanziari e le problematiche riguardanti la sicurezza (vedi il disastro di Fukushima Dai-ichi nel 2011) hanno posto tutti i Paesi di fronte ad una scelta complicata, ma la tendenza attuale va verso l’abbandono di questa tecnologia, almeno per quanto riguarda i paesi dell’Unione Europea.

L’unica soluzione, risolutiva nel corto, medio e lungo periodo, resta l’utilizzo di fonti energetiche rinnovabili (o comunque a basso impatto ambientale) legate anche allo sviluppo di nuove tecnologie in grado di sfruttare al meglio queste risorse.

Questa sfida è stata accettata dalla comunità scientifica, favorita anche dalla disponibilità e dalla diffusione di alcune applicazioni tecnologiche già disponibili in commercio.

Dato che la quantità di energia ottenibile dalle fonti rinnovabili è illimitata, come suggerisce il nome, il loro utilizzo offre la possibilità di abbandonare completamente la produzione di energia da combustibili fossili. Questo potrebbe rappresentare un enorme passo avanti per la tutela del Pianeta.

Ciò nonostante, oltre all'uso di queste materie prime rinnovabili occorre oltremodo sviluppare nuove tecnologie in grado di sfruttare al meglio tali risorse e in grado di risolvere il problema della produzione d'energia. Per questo motivo, infatti, sono attualmente indagati nuovi "vettori energetici", più efficienti di quelli classici. Nello specifico, un vettore energetico è una sostanza in grado di veicolare l'energia da una forma ad un'altra.

1.1. Breve panoramica sull'energia rinnovabile

Con il termine "rinnovabile" sono indicate quelle risorse naturali che possiedono la caratteristica intrinseca di rigenerarsi a una velocità paragonabile a quella con cui vengono consumate, cioè che sono (almeno teoricamente) "inesauribili".

Le "energie rinnovabili" possono essere suddivise in cinque categorie principali:

- Energia solare
- Energia eolica
- Energia idro-elettrica
- Energia geotermica
- Energia da biomasse

Il termine energia rinnovabile, a volte, è usato impropriamente al posto di energia a basso impatto ambientale. Ad esempio, l'energia solare non si può definire "rinnovabile" nel vero senso del termine, bensì sarebbe più corretto definirla "inesauribile" e senza rilevante impatto sull'ambiente. Lo stesso discorso è valido anche per l'energia eolica e quella geotermica.

Invece, considerando le biomasse e l'energia idro-elettrica, il termine "rinnovabile" è completamente corretto, poiché si va a sfruttare un ciclo naturale per la produzione di energia, nella fattispecie quello del carbonio e quello dell'acqua rispettivamente.

Introduzione

Attualmente, le tecnologie più sviluppate sono quelle riguardanti il settore eolico e solare, per questo motivo sono stati fatti enormi investimenti in questi due campi, soprattutto finalizzati alla produzione di elettricità.

Anche le tecnologie utilizzate nel settore idro-elettrico sono molto consolidate, ma talvolta i bilanci energetici ed economici mostrano che non sempre è così vantaggioso costruire le grosse infrastrutture necessarie per l'utilizzo di questa fonte.

Le biomasse, invece, comprendono una categoria molto ampia e variegata di risorse provenienti sia dal regno vegetale sia da quello animale.

Lo stato dell'arte riguardante l'utilizzo delle biomasse per la produzione di energia è molto frammentario e dipende soprattutto dal tipo di biomassa utilizzata e dalla tecnologia impiegata.

Questo fa sì che la ricerca e lo studio di nuovi processi in grado di sfruttare le biomasse siano oggetto di forte interesse da parte dei ricercatori.

La ricerca in questo campo si suddivide in due filoni principali:

- Biomasse come fonte di energie
- Biomasse come fonte di building block

Il primo campo di ricerca comprende varie discipline come l'ingegneria, la biologia e la chimica; il secondo, invece, è stato l'obiettivo più perseguito dalle industrie chimiche negli ultimi dieci anni, ma a livello mondiale l'emissione di gas serra dovuta alla produzione di sostanze chimiche è minore rispetto quella causata dalla generazione di energia.

1.1.1 Problematiche associate all'utilizzo delle fonti rinnovabili

Nonostante l'utilizzo delle fonti rinnovabili sopra elencate sembri la soluzione più promettente per la tutela del pianeta, il loro impiego potrebbe presentare delle problematiche.

Queste complicazioni sono principalmente dovute ad alcune loro caratteristiche intrinseche, che non riguardano le tecnologie di cui fanno uso.

Gli aspetti problematici delle suddette fonti riguardano:

- Bassa densità energetica generata
- Irregolarità delle fonti

La bassa densità energetica fa sì che la potenza generata non sia sufficiente al funzionamento delle apparecchiature che la richiedono.

Il secondo aspetto, invece, è strettamente collegato alla grande variabilità di queste fonti. Ad esempio, è impossibile avere il vento o il sole disponibili in ogni momento della giornata o dell'anno. Ciò comporta l'insorgere di problemi legati alla disponibilità energetica richiesta.

È quindi fondamentale trovare una soluzione a questi due problemi introducendo negli impianti un qualche apparato in grado di accumulare l'energia prodotta e distribuirla nel momento in cui se ne ha più bisogno.

Le soluzioni proposte dai vari campi di ricerca che operano in questo settore sono:

- 1) Accumulo elettrico
- 2) Accumulo chimico
- 3) Uso diretto di bio-carburanti

La prima soluzione può essere attuata grazie all'uso di giganteschi parchi-batterie in cui è stoccata l'energia nel momento in cui le fonti rinnovabili sono disponibili all'utilizzo. Questo, però, preclude che sia necessario convertire tutti gli utilizzatori finali per un funzionamento a energia elettrica.

Inoltre, potrebbero insorgere problemi legati al fatto che i materiali utilizzati per la costruzione delle batterie sono d'enorme importanza strategica, ciò comporterebbe l'instaurarsi di un rapporto di dipendenza tra gli acquirenti e gli assetti politici dei Paesi fornitori (ad esempio, il Litio per la costruzione di alcuni tipi di batterie è quasi totalmente concentrato in Bolivia).

Introduzione

La seconda via, invece, previene lo sviluppo di tecnologie ad alta efficienza in grado di sfruttare alcuni tipi di molecole come vettori energetici. Per rendere questa strada la più vantaggiosa possibile occorre che queste molecole siano di facile produzione e che alla loro trasformazione sia associata un'abbondante produzione di energia (ad esempio, lo sviluppo di automobili a fuel-cell basata sull'utilizzo d'idrogeno).

Il terzo espediente, già sfruttato in alcuni Paesi, riguarda l'uso diretto dei bio-carburanti, basti pensare all'uso di biodiesel in Europa o al bio-etanolo da fermentazione di canna da zucchero in Brasile e negli Stati Uniti. L'utilizzo dei bio-carburanti, in questo momento, non può però sostituire completamente l'uso dei classici carburanti derivanti da fonti fossili poiché sarebbe necessario modificare completamente il funzionamento del motore e i sistemi di abbattimento degli inquinanti. Per questo motivo se ne utilizza ancora una piccola percentuale in aggiunta ai carburanti convenzionali. Inoltre, l'utilizzo di bio-carburanti, come il bio-etanolo, ha portato all'insorgere di problemi di carattere etico circa l'impiego di questa risorsa.

1.1.2. Problemi peculiari delle biomasse

I problemi legati all'utilizzo massiccio delle biomasse sono:

- Problemi etici
- Variabilità chimica

L'utilizzo di biomasse di prima generazione (ad esempio, piante amidacee, oleaginose e zuccherine) come fonti rinnovabili pone dei seri problemi di natura etica, in quanto la coltivazione della materia prima utilizzata può entrare in competizione con il settore alimentare.

Ad esempio, le coltivazioni di mais e canna da zucchero, sfruttate per la produzione di bio-etanolo, potrebbero incrementare il tasso di malnutrizione nei paesi del terzo mondo e del costo della vita nelle altre Nazioni.

Il vero successo delle biomasse deriva essenzialmente dalla possibilità di utilizzare scarti agricoli, industriali e civili a bassissimo costo e da colture dedicate (vedi biomasse 2^a e 3^a generazione), soprattutto in paesi dove il suolo è già ampiamente sfruttato.

L'altra problematica associata all'uso di biomasse è da ricercare nel fatto che la quantità e la composizione di queste sono strettamente legata all'andamento stagionale o del mercato. Questo è il motivo per cui lo sviluppo di nuovi processi è molto complicato e costoso in quanto necessitano di una tecnologia molto versatile, in grado di sfruttare materie prime con caratteristiche sensibilmente diverse.

L'importanza di queste tematiche ha indotto i ricercatori a trovare delle soluzioni. Per prima cosa si è introdotto l'utilizzo di biomasse che non fossero in competizione con il cibo. Si sta quindi abbandonando lo sfruttamento di materie prime di origine agricola di tipo convenzionale in favore di materie prime derivanti da scarti agricoli, forestali, alimentari (biomasse di 2^a generazione), da valorizzazione di terreni marginali o non agricoli e da aree marine (biomasse di 3^a generazione).

L'elevata variabilità chimica, invece, ha posto grossi problemi solo in pochi casi. Tecnologie come la pirolisi e la gassificazione, ad esempio, sono due tecniche molto robuste e versatili in grado di utilizzare una vastissima gamma di biomasse di seconda generazione.

I problemi più grossi riguardanti l'irregolarità delle materie prime ricadono sui processi biologici (ad esempio produzione di biogas da rifiuti urbani) e sui processi di separazione dei vari composti a valle degli impianti di gassificazione e pirolisi.

1.2. Nuovi vettori energetici: l'Idrogeno

Come accennato nei paragrafi precedenti, per la riduzione delle emissioni di gas serra si stanno ricercando strade alternative alle fonti fossili.

Tra quelle più importanti vi è quella di indagare sulla possibilità di sfruttare nuovi vettori energetici che siano più efficienti di quelli classici. Primo tra tutti l'idrogeno.

1.2.1. Prospettive future

Sviluppare nuovi vettori energetici non è solo importante per aumentare l'efficienza degli impianti di produzione d'energia, ma rende anche possibile un maggiore uso delle risorse rinnovabili attraverso quello che è definito *accumulo chimico*.

A questo proposito, la chimica può aiutarci a trovare nuovi mezzi e tecnologie per lo stoccaggio dell'energia ottenuta con fonti rinnovabili.

L'alternativa futura più promettente è rappresentata dall'idrogeno, principalmente per due motivi. Il primo è legato alla sua grande disponibilità, basti pensare alle immense quantità che sono immobilizzate nell'acqua presente sulla Terra, anche se la produzione di H₂ da acqua resta ancora una delle più grosse sfide da affrontare. Il secondo riguarda le tecnologie, sviluppate negli ultimi anni, in grado di convertire l'energia chimica della molecola d'idrogeno in energia elettrica: le celle a combustibile (fuel-cell). Questi dispositivi sono considerati i più efficienti in termini di utilizzo di H₂ e generazione di energia, ma il loro costo è ancora elevato. Per ovviare a ciò, sono stati studiati sistemi in grado di utilizzare H₂ negli impianti tradizionali (motori a combustione interna, caldaie, ecc.); in questo caso non si raggiungerebbe l'obiettivo della riduzione del consumo d'energia, ma sarebbe comunque un primo passo verso la riduzione dell'impatto ambientale poiché contribuirebbe all'aumento dell'impiego di biomasse di seconda e terza generazione per la produzione di questo gas.

Attualmente, la produzione di H₂ è totalmente basata sull'utilizzo del metano, che è, invece, una fonte di natura fossile. In un'ottica di sostenibilità, la produzione d'idrogeno "pulito" implica l'utilizzo di fonti rinnovabili, sia per quanto riguarda la creazione di energia che per quanto riguarda le materie prime utilizzate; appunto per questo la produzione da metano non porta ad annullare i problemi ambientali prima esposti e rendono necessari nuovi sviluppi.

La maggior parte delle emissioni di gas serra, come la CO₂, deriva dall'uso di combustibili fossili in piccoli motori, come quelli delle auto o utilizzati nelle case per generare calore. Ricavando idrogeno da metano, si concentrerebbe la sua produzione in grossi impianti, a maggior efficienza, riducendo la richiesta energetica e i costi di produzione. Perciò l'uso d'idrogeno è una via per limitare i problemi d'inquinamento dell'aria e dell'effetto serra. Esistono, inoltre, delle tecnologie che possono essere implementate a valle degli impianti di produzione via metano in grado di sequestrare la CO₂, riducendo ulteriormente la sua emissione nell'ambiente.

Nell'ottica di un'economia sempre più basata sull'idrogeno sono necessari enormi sforzi, soprattutto da parte delle grosse compagnie, per modificare l'approccio alla produzione di energia. A tal proposito, sono stati condotti molti studi economici dai quali si è potuto concludere che le tecnologie in grado di sfruttare quotidianamente l'idrogeno cominceranno ad affermarsi ragionevolmente a partire dal 2020 e in un periodo di 20-30 anni si avrà la completa dismissione di quelle che vengono oggi utilizzate ^[1].

1.2.2. Lo stato dell'arte

Sviluppare un sistema in cui l'idrogeno è visto come principale risorsa energetica è strettamente legato a un adeguato sviluppo delle tecnologie produttive e ai tempi richiesti per costruire le infrastrutture necessarie per il suo trasporto e utilizzo.

La diffusione capillare dell'utilizzo di questo nuovo vettore energetico dovrà essere, però, decisa in base all'analisi e al compromesso tra eventuali problemi di tipo ambientale, economico, politico e quelle riguardanti la sicurezza e la corretta gestione degli impianti che ne faranno uso. Per questo motivo, la comunità scientifica deve risolvere i problemi riguardanti l'uso finale dell'idrogeno, in particolar modo quelli che riguardano il suo stoccaggio (ad esempio, serbatoi che possono essere alloggiati nelle automobili o nelle case) e gli apparati in cui trova impiego (ad esempio, le celle a combustibile).

Introduzione

1.2.2.1. *Stoccaggio dell'idrogeno*

Oltre al costo di produzione di questo gas, il problema del suo stoccaggio è il secondo ostacolo che si oppone alla commercializzazione dei veicoli e degli impianti a idrogeno.

Anche se il settore dell'industria automobilistica offre ampi scenari di utilizzo e innovazione, occorre soddisfare varie richieste, a volte anche contrastanti tra loro, come ad esempio:

- Garantire una bassa pressione di esercizio e un'alta autonomia
- Vincoli di peso e di dimensioni
- Un buon rapporto costi/sicurezza
- Performance comparabili a quelle attuali

In secondo luogo, è necessario sviluppare una rete capillare di stazioni di rifornimento, rapide ed economiche. Questo punto non rappresenta un ostacolo in quanto stoccare l'idrogeno in serbatoi che non devono essere movimentati è molto più gestibile.

Inoltre, i problemi di spazio sono relativi, per esempio un serbatoio per uso domestico può essere alloggiato nelle vicinanze dell'edificio, ma non necessariamente all'interno.

Le grosse problematiche poste dall'industria dell'automobile sono comunque la forza trainante per molte ricerche focalizzate sui problemi di stoccaggio^[2,3].

Le strade percorse per raggiungere gli obiettivi richiesti per un corretto stoccaggio dell'idrogeno possono essere suddivise in due categorie:

Stoccaggio Chimico, il quale utilizza idruri metallici, carboidrati, idrocarburi di sintesi, ammoniaca, complessi ammino boranici, acido formico, imidazolo, liquidi ionici.

Stoccaggio fisico, per il quale sono impiegati idrogeno liquido, H₂ criocompresso, nanotubi di carbonio, strutture metallorganiche, clatrati idrati, capillari e microsfere di vetro.

Nel 2010 Ahuwalia et al., dell' Argonne National Laboratory hanno presentato i risultati aggiornati ottenibili con i vari approcci^[4]: per la prima volta il CcH₂ (Cryo-compressed hydrogen) ha raggiunto gli obiettivi posti per il 2015, mentre il MOF-177 (Molecular Organic Framework) ha raggiunto gli obiettivi fissati per il 2010, aprendo così nuove prospettive per lo sviluppo di veicoli a idrogeno.

1.2.2.2. *Celle a combustibile (Fuel-cell)*

Le celle a combustibile sono dei dispositivi elettrochimici sviluppate per la prima volta a metà del XIX secolo. Grazie ai recenti risultati ottenuti da questo tipo di apparecchiature, soprattutto in termini di efficienza e densità di energia prodotta, i finanziamenti ai progetti di ricerca sono aumentati considerevolmente anche in vista di una possibile applicazione nel breve periodo.

Queste celle sono in grado di generare una corrente elettrica convertendo l'energia chimica immagazzinata nei reagenti, senza che avvenga alcun processo di combustione termica.

Le caratteristiche peculiari delle *fuel-cell*, che le contraddistinguono dalle batterie convenzionali, sono da ricercarsi non solo nella tipologia di reazioni coinvolte, bensì dal fatto che esse vengono alimentate da un flusso continuo di reagenti, perciò non necessitano di un ciclo di carica e scarica.

Lo schema generale di una cella a combustibile è rappresentato in figura 1:

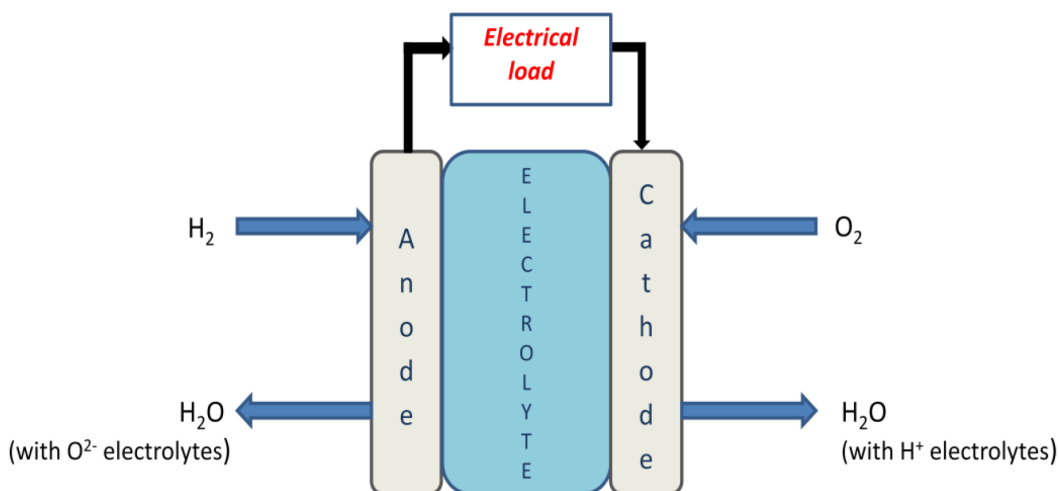


Figura 1: schema generale *fuel-cell*.

In una tipica *fuel-cell*, il combustibile è inviato in continuo all'anodo (elettrodo negativo), mentre l'ossidante al catodo (elettrodo positivo). All'interfaccia dei due elettrodi avvengono le reazioni di ossidazione (del combustibile) e di riduzione, (del comburente). In questo modo, è prodotto un flusso di elettroni che è raccolto in un circuito esterno e può fornire potenza elettrica ad un altro dispositivo associato.

Come in una normale batteria, i due comparti, anodico e catodico, sono separati da un materiale o sostanza che funge da elettrolita. Questo permette, oltre allo spostamento delle cariche che si formano durante le reazioni (positive se transitano dall'anodo verso il catodo o negative se il transito avviene nel senso opposto), di mantenere l'elettro-neutralità del dispositivo bilanciando le cariche che passano nel ponte esterno.

Nelle pile a combustibile possono essere impiegati vari reagenti sia come combustibili (ad esempio gas naturale e metanolo) sia come comburenti (ad esempio aria o ossigeno).

Oggi, però, la via più seguita è quella che prevede l'impiego d'idrogeno come combustibile e ossigeno come comburente. L'idrogeno, infatti, mostra un'alta reattività per la reazione che avviene all'anodo e può essere prodotto da una vasta gamma di fonti di origine fossile, ma anche rinnovabili, come ad esempio l'elettrolisi dell'acqua ^[5].

La reazione totale che avviene nella cella può essere vista come una classica reazione di combustione dell'idrogeno con ossigeno producendo acqua:



Il massimo potere calorifero di questa reazione è di 285.8 KJ/mol. Quindi dalla reazione si sviluppa calore nella misura di 48.6 KJ/mol, che dovrà essere rimosso per far funzionare la *fuel-cell* in condizioni stazionarie. Questo surplus di energia può essere utilizzato per co-generare altra energia elettrica; tuttavia, non tutto il calore disponibile è utilizzata per produrre energia elettrica, ma una parte di questo è disperso a causa dell'inefficienza delle membrane e delle resistenze interne ^[6].

Nelle celle che sfruttano H_2 e O_2 , l'elettrolita comunemente utilizzato è una membrana che deve permettere il passaggio degli ioni derivanti dall'ossidazione dell'idrogeno (H^+) e dalla riduzione dell'ossigeno (O^-).

Le pile a combustibile, infatti, si differenziano tra loro in base alla scelta dell'elettrolita.

Quelle che maggiormente impiegate sono:

- PEM-FC (*Proton exchange membrane fuel-cells*, pila a membrana a scambio protonico)

In questo tipo di *fuel-cell*, la separazione dei comparti è attuata mediante una membrana a scambio ionico in cui i protoni sono trasportati dal gradiente di

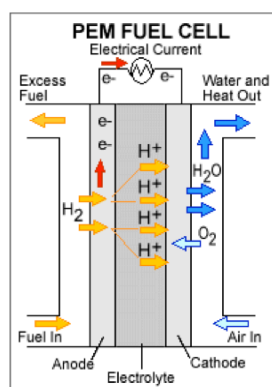


Figura 2: schema pila a membrana a scambio

Introduzione

concentrazione che si sviluppa naturalmente. Gli ioni H^+ sono convogliati verso il comparto catodico nel quale sono presenti gli ioni O^- , generati dalla riduzione dell' O_2 da parte degli elettroni che circolano nel circuito esterno, formando come prodotto di reazione acqua.

La membrana impiegata è un polimero persolfonico (il più famoso è il Nafion, prodotto dalla *DuPont*) che trattiene al suo interno delle nano-gocce di acqua che riescono a trasportare i protoni sotto forma di ioni H_3O^+ . Per questo motivo, la cella opera a basse temperature, circa $80^\circ C$, e non può salire sopra ai $100^\circ C$ a meno di non aumentare la pressione all'interno della cella, altrimenti la membrana perde la sua caratteristica di conduttore ionico. In generale le PEM-FC rientrano nella classe delle FC con elettrolita allo stato solido.

Gli elettrodi sono di materiale poroso sul quale è depositato un catalizzatore, solitamente a base di Platino. Questa scelta è imposta dalle basse temperature in gioco; ciò comporta uno svantaggioso aumento dei costi del dispositivo, accompagnato dal fatto che l'elettrodo mostra un'altissima sensibilità nei confronti del CO. Ciò comporta l'utilizzo di H_2 ad elevatissima purezza ($CO < 1\text{ppm}$).

La realizzazione della carcassa, in metallo, non presenta particolari problemi poiché non sono presenti né sostanze particolarmente corrosive né temperature molto alte.

Nelle PEM-FC non è attuata la co-generazione a causa della bassa temperatura di funzionamento e l'efficienza è generalmente inferiore al 40%.

- PA-FC (*Phosphoric acid fuel-cell*, pila ad acido fosforico)

L'elettrolita che distingue questa cella è l'acido fosforico, che trasporta i protoni dal comparto anodico a quello catodico. Esso svolge anche la funzione di separazione delle due celle perché è presente come liquido immobilizzato su un setto poroso.

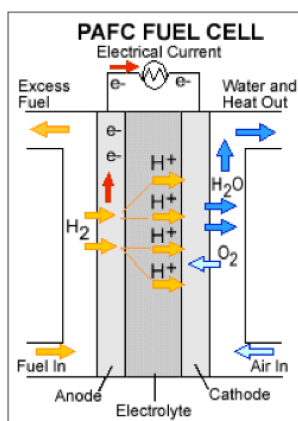


Figura 3: schema pila ad acido fosforico

La cella opera a temperature comprese tra i 150°C e 200°C perché con l'acido fosforico ($T_{eb} = 337\text{ °C}$) non ci sono i problemi di ebollizione, come nel caso delle PEM-FC. Il rovescio della medaglia è dovuto al fatto che l'acido solidifica a 10°C, quindi una volta spenta, la cella ha bisogno di un certo tempo per ritornare in funzione. A differenza delle PEM-FC, che appena messe in funzione possono funzionare e riscaldarsi autonomamente con il calore generato, deve essere presente un circuito di riscaldamento esterno.

Il catalizzatore depositato sugli elettrodi è a base di platino, portando a un elevato costo del dispositivo. Inoltre, la carcassa della cella è costruita in grafite, così da evitare problemi di corrosione causate dalle condizioni operative (alte temperature di esercizio e presenza di grandi concentrazioni dell'acido), aumentando ulteriormente i costi di produzione.

La temperatura permette di ottenere la co-generazione di calore ed elettricità, ma di scarsa qualità e il rendimento complessivo è del 40-45%.

- MC-FC (*Molten carbonates fuel-cell*, pila a carbonato fuso)

Nelle celle a carbonati fusi sono le cariche negative degli O^{\ominus} a essere trasportate attraverso la membrana, ma le specie che attraversano il setto sono gli ioni carbonato (CO_3^{\ominus}), che si formano quando la CO_2 reagisce con l'ossigeno che è ridotto dagli e^- che arrivano dal circuito

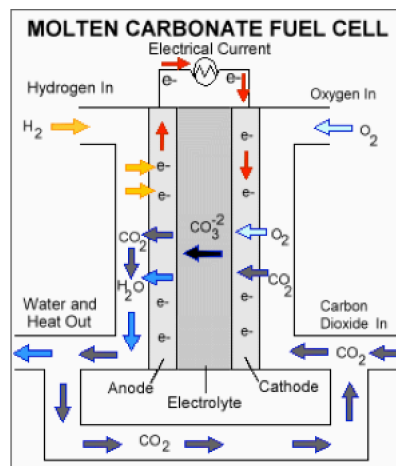


Figura 4: schema pila a carbonato fuso

Gli ioni sono in grado di muoversi proprio per il fatto che il carbonato è fuso, quindi le cariche diventano mobili; come per le PA-FC, è necessario un riscaldamento dall'esterno prima di iniziare a produrre energia elettrica. La differenza, però, è dovuta al fatto che si raggiungono temperature ben più elevate, dell'ordine di 650°C. L'alta temperatura fa sì che la co-generazione sia molto vantaggiosa e si ottengano rendimenti dal 60 all'80%. Le sostanze in gioco e le temperature non creano particolari problemi nell'utilizzare acciaio inox per realizzare la carcassa, mentre il catalizzatore in questo caso è Nichel. Le alte temperature di esercizio permettono, infatti, l'utilizzo di un catalizzatore meno attivo rispetto ai metalli nobili, quali il Pt.

Nella costruzione di queste celle occorre prestare particolare attenzione ai coefficienti di dilatazione termica, che devono essere simili per il carbonato e per il supporto poroso, in modo da evitare rotture del setto in fase di accensione o spegnimento.

- SOFC (*Solid oxide fuel-cells*, pila a ossido solido)

In questo tipo di celle, l'elettrolita è solido ed è costituito da un materiale ceramico, tipicamente un ossido di calcio o zirconio. Questa proprietà rende molto più maneggevole l'elettrolita, ma complica la costruzione della cella.

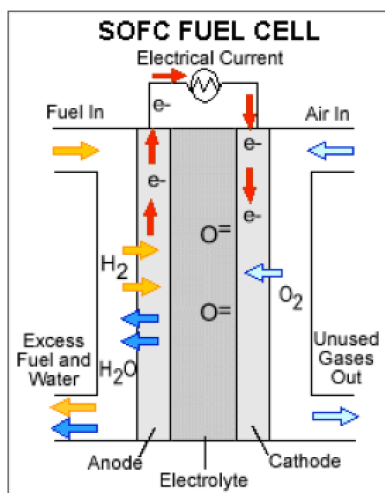


Figura 5: pila a ossido solido

Dato le elevate temperature di esercizio, dell'ordine di $1000^{\circ}C$, il dispositivo può funzionare anche se è alimentato direttamente con un carburante idrocarburico perché avviene spontaneamente il *reforming* del reagente e quindi la produzione *in situ* di H_2 . Quest'aspetto, però, genera altri inconvenienti come la deposizione di *coke* nella cella di alimentazione e la sinterizzazione del Nickel usato come catalizzatore.

Anche in questo caso, l'elevate temperature fanno sì che la co-generazione di calore ed elettricità sia di elevata qualità. Queste celle hanno un rendimento circa del 60%.

Un'ulteriore classificazione che si può fare è quella basata sul tipo di combustibile utilizzato:

- DA-FC (*Direct Alcohol Fuel-Cells*, pile ad alcool diretto), o più comunemente, pile a metanolo diretto riferendosi al fatto che esso è l'alcool più utilizzato. Solitamente sono celle a membrana polimerica in cui il metanolo, o eventualmente un altro alcool, è mandato direttamente in fase liquida a bassa temperatura, mentre l'aria (comburente) è preriscaldata prima di essere introdotta.

Introduzione

- DC-FC (*Direct Carbon Fuel-cells*, pile a carbonio diretto), in cui sono utilizzate materie prime ad alto contenuto di carbonio, come carbone e biomasse, by-passando lo step di gassificazione. L'energia è prodotta grazie alla reazione tra il carbonio contenuto nei reagenti e l'ossigeno inviato alla cella, producendo come sotto-prodotto biossido di carbonio. Il vantaggio di queste pile è dovuto al fatto che la termodinamica della reazione permette un'elevata conversione. Per questo motivo, se ci saranno ulteriori progressi tecnologici quest'alternativa avrà impatti significativi sulla chimica da carbone.

Tra tutte le tipologie di celle, quelle che hanno mostrato i risultati più promettenti e che quindi sono usate maggiormente, sono le pile a membrana polimerica e quelle a ossido solido.

Le pile a ossido solido hanno il vantaggio di poter lavorare con vari tipi di reagenti e mostrano una buona resistenza rispetto agli inquinanti eventualmente presenti nei combustibili adoperati. Tuttavia, l'alta temperatura e il tempo richiesto per raggiungere l'operatività di questi dispositivi pongono un limite al loro utilizzo.

Le PEM-FC, contrariamente alle SO-FC, possono funzionare a temperature sotto i 100 °C, ma richiedono un'elevata purezza dell'idrogeno utilizzato come combustibile, poiché la CO eventualmente presente avvelena gli elettrodi di platino della pila. Per questo motivo, si stanno cercando vie di sintesi dell'H₂ alternative, come lo *splitting* dell'acqua attraverso cicli termochimici, in grado di evitare la co-produzione di sottoprodotti carboniosi come CO e CO₂.

Il beneficio prodotto dall'aver sviluppato una così vasta gamma di celle a combustibile risiede nel fatto che per ogni applicazione possiamo scegliere il tipo di cella più idoneo, in modo da raggiungere i *target* prefissati.

L'altra faccia della medaglia, invece, è rappresentata dal loro costo paragonato a quello dei convenzionali dispositivi che generano energia.

È proprio su quest'aspetto che la comunità scientifica sta concentrando i propri sforzi; comunque, occorre tenere a mente che, in un'ottica futura, la produzione su larga scala di queste apparecchiature andrà a ridurre il loro costo.

I costi di esercizio, invece, sono molto più difficili da ridurre poiché sono causati in particolar modo dalla breve durata delle membrane. Gli studi più recenti, volti alla riduzione dei costi, stanno perseguendo questa strada cercando di aumentare fino 2/3 volte la durata della vita media della membrana, riducendone la degradazione^[7]. Questo, oltre ad abbassare i costi, porterà anche a un allungamento degli intervalli di manutenzione a favore del consumatore finale.

La forza spingente più influente che potrà portare alla diffusione di questa nuova tecnologia risiede nelle scelte politiche dei paesi che già hanno dimostrato una certa sensibilità verso una tutela migliore del pianeta.

1.2.3. Usi industriali dell'idrogeno

In questi ultimi anni, l'idrogeno è impiegato in una moltitudine di processi industriali, anche se la quasi totalità della produzione mondiale è assorbita principalmente da tre processi:

- *Processo Haber-Bosch per la produzione di ammoniaca (>50%)*

Il processo dell'ammoniaca è alla base dell'industria dei fertilizzanti.

- *Idro-trattamento del petrolio (>20-30%)*

L'idro-trattamento del petrolio è diventato di fondamentale importanza per l'industria petrolifera e dei carburanti; i processi fondamentali che consumano H₂ in un impianto di questo tipo sono l'idro-desolforazione e l'idro-*cracking*. La desolforazione è uno degli step fondamentali per la produzione di carburanti con basse emissioni di SO_x, mentre l'idro-*cracking* viene sfruttato per convertire le frazioni pesanti del petrolio in quelle più leggere impiegate come carburanti

- *Produzione di metanolo (10-20%)*

Introduzione

Il metanolo è uno dei composti chimici più importanti a causa della sua elevata reattività e delle sue caratteristiche fisiche; in questo momento, si sta studiando anche una sua possibile applicazione come combustibile per motori a combustioni interna.

Questi dati dimostrano che l'idrogeno non è solo importante in ottica futura, ma possiede un ruolo centrale come gas tecnico, di notevole importanza per l'industria chimica attuale.

1.2.4. L'industria odierna dell'Idrogeno

In questo momento, tutto l'idrogeno è prodotto attraverso processi chimici che sono stati ampiamente sviluppati nel corso degli anni.

Il suo utilizzo come vettore energetico è, invece, ancora in fase di studio e sono stati installati solo alcuni impianti dimostrativi (per esempio, il progetto HyCologne)^[8].

Oggigiorno, il 96 % della produzione d'idrogeno avviene principalmente per "steam reforming" del metano^[9], dal quale se ne producono 65 milioni di tonnellate (dati del 2007)^[10]. L'altro processo maggiormente utilizzato, considerato fino a questo momento l'unico processo di produzione a basso impatto ambientale, è l'elettrolisi dell'acqua. Nonostante ciò, l'impiego del gas prodotto è destinato esclusivamente a utilizzi in cui è necessaria un'elevata purezza poiché i costi di produzione, a causa dell'enorme richiesta energetica, sono elevati.

Le risorse utilizzate per la produzione di H₂ possono essere suddivise in quattro categorie principali, come mostrato nell'aerogramma in figura 6:

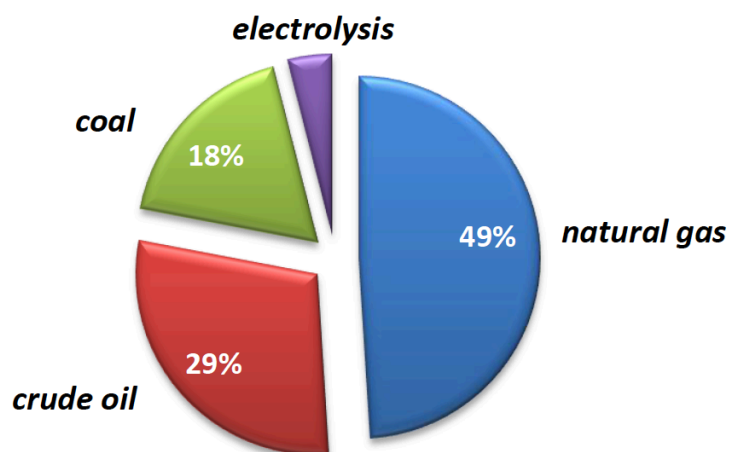


Figura 6: risorse utilizzate per la produzione di H₂ nel 2006^[11].

Dal grafico si può intuire che la conversione della produzione verso l'utilizzo di biomasse sarà un processo molto lungo e difficoltoso. Per questo motivo, occorre concentrarsi sullo sviluppo di tecnologie in grado di rendere il loro impiego economicamente sostenibile.

Un ulteriore passo avanti verso la produzione d'idrogeno "green" è quello di sfruttare l'elettricità generata da fonti rinnovabili, come il vento e il sole, ed implementarla nei processi produttivi attuali.

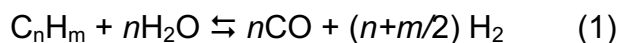
Nei prossimi paragrafi saranno brevemente descritti i vari processi produttivi da fonti di natura non rinnovabile:

- **Steam reforming del metano + reazione di spostamento del gas d'acqua (Water Gas Shift, WGS)**

A livello industriale, il 96 % della produzione di H₂ è effettuata attraverso *reforming* di idrocarburi leggeri, soprattutto CH₄, seguito da reazione di WGS. Le reazioni coinvolte sono le seguenti:

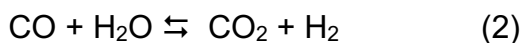
Introduzione

Reforming:



$$\text{Con } n = 1 \quad \Delta H^\circ_{298K} = 206 \text{ KJ/mol}$$

WGS:



$$\Delta H^\circ_{298K} = - 41 \text{ KJ/mol}$$

In questo processo è utilizzato principalmente metano, in quanto possiede il più alto rapporto H/C (H/C = 4). Ciò porta a una maggior produzione di H₂ rispetto agli altri idrocarburi.

A causa, però, dell'enorme energia di legame C-H (439 KJ/mol) dovuta all'ibridazione sp³ del carbonio, questa molecola risulta essere poco reattiva. Inoltre, data l'endotermicità della reazione, essa è condotta a temperature compresa tra i 500 °C e i 900 °C, impiegando vapore d'acqua a pressioni comprese tra i 20-30 bar anche se la reazione è termodinamicamente favorita a basse pressioni.

Per questo motivo, i catalizzatori utilizzati, principalmente a base di Nickel supportato su materiali ceramici, devono possedere un'elevata attività e resistenza meccanica in queste condizioni.

L'impianto di *steam-reforming* è costituito da un reattore tubolare in acciaio al carbonio collocato in una fornace in modo da raggiungere le alte temperature necessarie. Per ridurre il consumo energetico del processo si utilizzano diverse strategie, ad esempio si co-alimenta aria al retore in modo che avvenga la combustione di una parte del metano (*reforming-autotermico*), così da non dover fornire ulteriore calore dall'esterno.

Uno dei principali problemi di questa reazione consiste nella disproporzione del monossido di carbonio (*reazione di Boudouard*), che porta alla formazione di specie ridotte termodinamicamente favorite. Questa reazione provoca la formazione di fibre e filamenti carboniosi che intrappolano le particelle di nickel^[12].

Questo fenomeno, unito alla deposizione di *coke* sulla superficie del catalizzatore, porta ad una sua disattivazione chimica del catalizzatore con conseguente perdita di attività.

Al fine di limitare queste reazioni parassite, il vapore d'acqua è co-alimentato in eccesso rispetto alla quantità stechiometrica necessaria allo svolgimento della reazione. Quest'aspetto è, inoltre, utile per il secondo stadio del processo, la reazione di *water gas shift*, in cui il CO è ossidato a CO₂ dall'acqua. A causa della sua moderata esotermicità, la conversione della CO decresce all'aumentare della temperatura. Quindi, per avere un aumento di conversione, anche in questo caso si deve alimentare una quantità di acqua in eccesso rispetto allo stechiometrico. Tuttavia, al procedere della reazione, il calore sviluppato dal processo fa aumentare la temperatura operativa, limitando ugualmente la conversione.

Come si può notare dall'equazione (1), dalla reazione di *reforming* non si produce esclusivamente H₂, bensì una miscela costituita da monossido di carbonio e idrogeno. Questo *mix* è comunemente chiamato "gas di sintesi" (*syn gas*) poiché spesso è utilizzato direttamente per la produzione di diversi composti chimici, come ad esempio il metanolo, semplicemente variando il catalizzatore utilizzato nel processo.

In un impianto convenzionale di *steam reforming* del metano, l'unità per il secondo stadio del processo, la reazione di WGS, è posta dopo quella del *reforming*.

Il processo di WGS è effettuato a temperature comprese tra i 200 °C e i 400 °C in reattori adiabatici. A causa di limitazioni sia cinetiche sia termodinamiche, questa fase è suddivisa in due reattori diversi a temperatura decrescente, in modo da spostare l'equilibrio verso i prodotti di reazione: il primo opera ad alte temperature, utilizzando catalizzatori a base di ossidi misti di Fe/Cr/Mg, il secondo lavora a basse temperature, impiegando ossidi di Cu/Zn. Ciò permette di mantenere una produttività elevata poiché è sfruttata una maggior velocità di reazione nel primo reattore a causa dell'elevata temperatura, mentre nel secondo, anche se la temperatura è minore, si opera in condizioni termodinamicamente più favorevoli.

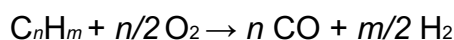
Questo permette il raggiungimento di concentrazioni residuali di CO inferiori allo 0,1 - 0,2%. Ciò nonostante, la purezza dell'H₂ non è sufficiente per renderlo

Introduzione

utilizzabile nelle PEM-FC. Per questo motivo esistono diverse soluzioni che aumentano la sua purezza:

- Reattori a membrana, in cui l'idrogeno è concentrato sfruttando la sua differente permeabilità rispetto agli altri gas della corrente in uscita.
 - Separazione dell'H₂ dagli altri gas grazie all'adsorbimento selettivo su di un solido ad elevate pressioni.
 - Successiva reazione di ossidazione in presenza di ossigeno, in modo da ossidare il CO a CO₂.
-
- **Ossidazione parziale, termica o catalitica, di combustibili derivanti dal petrolio**

Come suggerito dal nome, questa reazione è condotta con un rapporto aria/combustibile sotto lo stechiometrico:



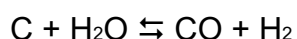
Il processo può essere condotto sia termicamente sia utilizzando catalizzatori.

I processi catalitici maggiormente utilizzati sono quelli che sfruttano catalizzatori a base di Nichel, abbassando le temperature richieste per la trasformazione.

La scelta del combustibile è dettata soprattutto dal suo rapporto H/C poiché influenza la composizione del *syngas* che si ottiene.

Il principale vantaggio di questo processo risiede nel basso costo delle materie prime utilizzate.

- **Gassificazione del Coke**



Un'altra via industriale per la produzione d'idrogeno consiste nella reazione di gassificazione del *coke*.

Questo processo è endotermico, quindi è richiesta una fonte di calore esterna; così come per il *reforming-autotermico*, il calore necessario al compimento della reazione è fornito co-alimentando una frazione di O₂, così che avvenga contestualmente anche la reazione esotermica di combustione.

Per questo processo è possibile utilizzare reattori a letto fluido, fisso o trascinato; la differenza principale tra i questi tre tipi sta nelle temperature di esercizio e dalla fluidizzazione delle particelle di catalizzatore.

I problemi del processo derivano dalle impurezze contenute nella materia prima, che portano alla formazione di sottoprodotti come NO_x, SO_x e ceneri volatili, che variano in base alla provenienza della materia prima. Pertanto sono necessari degli stadi di purificazione del gas prodotto prima dell'utilizzo finale.

A causa delle impurezze presenti nel carbone questo processo diventa economicamente vantaggioso solo in paesi in cui il prezzo del metano è molto elevato o in cui il carbone è disponibile a prezzi bassissimi (ad esempio in Cina).

1.3. Produzione di Idrogeno a basso impatto ambientale

Come già accennato nel primo paragrafo, la produzione d'idrogeno a partire da materie prime ed energia di natura rinnovabile è uno dei primi passi da compiere per sviluppare un'economia sostenibile basata sull'idrogeno. In questo paragrafo, saranno esposti alcuni metodi di produzione che seguono quest'approccio.

Occorre comunque puntualizzare che altre tecnologie sono attualmente in fase di studio, per cui non è detto che la strada migliore debba essere ancora scoperta.

1.3.1. Idrogeno da biomasse

Tra le varie fonti di energia rinnovabile, le biomasse sono quelle che oggi giorno provvedono maggiormente al fabbisogno energetico del pianeta. Circa il 10% del consumo energetico mondiale deriva dall'*upgrading* delle biomasse^[13]. Questo a

Introduzione

causa delle semplicità delle tecnologie necessarie per il loro sfruttamento (ad esempio, la combustione delle biomasse per ottenere elettricità e/o calore) e del bassissimo costo delle materie prime, nonché della loro elevata disponibilità stimata in 220 miliardi di tonnellate all'anno di residui^[14].

Con il termine “biomassa” sono generalmente indicati quei materiali biologici derivanti da organismi viventi, animali o vegetali, che non sono stati ancora interessati dal processo di fossilizzazione. Sono considerati una fonte di energia rinnovabile poiché l’anidride carbonica derivante dalla loro processazione non va a incidere sul bilancio al carbonio del pianeta lasciandolo, teoricamente, inalterato.

È possibile ricavare idrogeno da biomasse attraverso sia processi termochimici sia biologici.

1.3.1.1. *Processi biologici*

Questo tipo di processi sono generalmente condotti in due fasi: la prima consiste nel pre-trattamento delle biomasse trasformandole in materie prime idonee per essere trattate, in un secondo momento, con sistemi biologici/enzimatici in grado di produrre idrogeno.

La ricerca odierna è focalizzata sia nel campo della foto-fermentazione sia su quella che non necessita di luce solare per avvenire (*dark fermentation*).

Ad esempio, il progetto *HYVOLUTION* finanziato dall'unione europea e iniziato nel 2006 è finalizzato alla combinazione di questi due tipi di fermentazione^[15].

Questo campo di ricerca è contraddistinto da un’elevata multidisciplinarietà poiché è richiesta la competenza in vari ambiti scientifici che vanno dall’ingegneria genetica a quella chimica, passando per la biotecnologia e la catalisi. È richiesta, infatti, la modifica genetica dei microorganismi, o degli enzimi, al fine di massimizzare la produzione di H₂, ma anche la capacità di implementare questi sistemi in reattori su scala industriale.

1.3.1.2. Processi Termochimici

Questi processi sono basati sul concetto di degradazione termica della biomassa generando nuovi prodotti chimici (vedi figura 7).

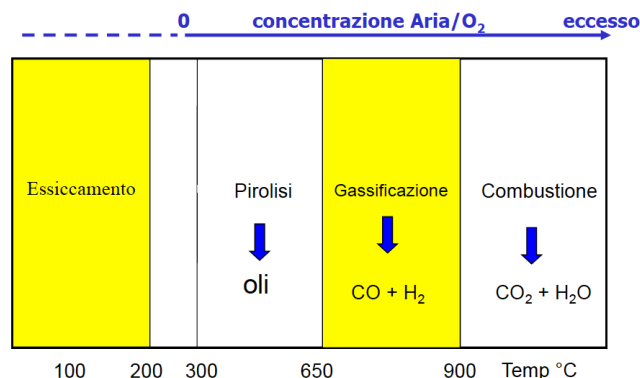


Figura 7: schema riassuntivo processi termochimici.

A differenza dei processi biologici/enzimatici quest'approccio non richiede materie prime idonee, bensì tutti i tipi di biomassa possono essere virtualmente utilizzate evitando eventuali pre-trattamenti. Inoltre, non è richiesta alcuna separazione dei vari componenti delle biomasse (ad esempio, separazione della lignina dal materiale lignocellulosico).

Questa tecnica rende quindi accessibili diversi prodotti chimici che non è possibile ottenere direttamente dalle biomasse o dalla loro fermentazione.

La caratteristica più importante da valutare, però, quando consideriamo il trattamento termochimico delle biomasse è il loro contenuto d'acqua. Questo fa sì che siano differenziate in due categorie:

- Biomasse "secche"
- Biomasse "umide"

La quantità di acqua che rimane intrappolata nei materiali incide profondamente sia sulla quantità di energia richiesta per il processo, poiché è necessario eliminarla attraverso stadi di evaporazione che consumano molta energia, sia

Introduzione

perché il loro peso è molto maggiore rispetto alla biomassa “secca” e ciò incide sui costi di trasporto. Per questo motivo, il contenuto di acqua deve essere valutato molto attentamente nelle fasi preliminari di scelta del processo da realizzare.

In questo momento, la tecnologia termochimica più utilizzata per lo sfruttamento delle biomasse è la combustione, anche se la sua efficienza non supera il 20-40%.

La gassificazione e la pirolisi, invece, sono considerate i processi più promettenti, soprattutto in vista di un aumento del prezzo del petrolio che renderà competitivo ricavare prodotti chimici dalle biomasse.

La gassificazione è condotta a temperature comprese tra i 650-900 °C utilizzando differenti tipi di ossidanti, ad esempio ossigeno, aria, vapore, anidride carbonica o una miscela di questi. Il prodotto di questo processo è una miscela gassosa di H₂, CO, CH₄ e CO₂ la cui composizione varia a seconda delle condizioni operative ^[16].

Occorre però precisare che per le biomasse umide il discorso è più complicato, in quanto la gassificazione idrotermale è ancora in fase di ricerca e la sua commercializzazione è prevista solo nel medio-lungo periodo.

A differenza della gassificazione, la pirolisi è un processo termico in cui non è utilizzato un ossidante. Da questo trattamento si ottengono miscele di prodotti gassosi, liquidi (bio-olio) e solidi (*char*), la cui composizione dipende strettamente dalla velocità di riscaldamento e dalla massima temperatura raggiunta, che solitamente non supera i 650 °C.

1.3.1.3. *Reforming di materie prime di origine biologica*

Il più importante processo per la sintesi d'idrogeno per via termica è rappresentato dal *reforming* di materie prime di origine "bio"; questa tecnica, però, non può essere applicata direttamente alle biomasse a causa della loro elevata variabilità di composizione e dei composti a elevato peso molecolare presenti nel materiale non pre-trattato. Per questo motivo, le ricerche sul *reforming* coinvolgono solo cinque tipi di bio-sostanze:

- Bio-Gas

- Bio-Glicerolo
- Bio-Diesel
- Bio-Etanolo
- Bio-Metanolo

Il primo caso consiste semplicemente in uno sviluppo del *reforming* del metano convenzionale, prestando particolare attenzione agli eventuali sottoprodotti della fermentazione che potrebbero avvelenare il catalizzatore.

Gli sviluppi sul bio-diesel non sono particolarmente interessanti, in quanto, ad esempio in Europa, è già utilizzato tal quale negli odierni motori a combustione interna.

Il Glicerolo è il co-prodotto della trans-esterificazione degli acidi grassi per la produzione di bio-diesel. Questo ha fatto sì che negli ultimi anni il suo prezzo sia diminuito drasticamente, anche causa della scarsa domanda sul mercato, per via delle limitate applicazioni come materia prima per la sintesi di prodotti chimici. Per questo la ricerca scientifica si è concentrata su questa molecola, cercando di trovare nuove strade per la sua trasformazione in *building blocks* o in idrogeno. La trasformazione in H_2 rimane comunque meno interessante di quella in composti C3, come ad esempio acroleina e acido acrilico, che rivestono un'importanza cruciale sul mercato globale.

Il metanolo ed etanolo sono le materie prime “bio” più studiate per la produzione/stoccaggio di idrogeno, a causa dell'elevato rapporto atomico H/C, della facilità di trasporto e della loro produzione di massa ^{[17][18]}.

Il metanolo, oltre ad essere impiegato nella produzione di H_2 , può essere utilizzato per la sintesi del *DME* (dimetiletere) attraverso disidratazione per via catalitica, il quale può essere utilizzato nei motori a ciclo diesel, o in miscela con GPL, grazie al suo elevato numero di cetano.

Introduzione

Il bio-metanolo è prodotto da *syngas* ottenuto dalla gassificazione diretta della biomassa, anche se sarebbe preferibile produrre direttamente idrogeno dal *syngas* sfruttando la reazione di *water gas shift* (vedi equazione (2) paragrafo 1.2.4.). In realtà, il *syngas* prodotto viene stoccato sotto forma di metanolo poiché è possibile utilizzarlo direttamente nelle *fuel-cell* (vedi DA-FC, paragrafo 1.2.2.2.).

Per quanto riguarda l'etanolo, il suo utilizzo per la produzione di combustibili presenta alcuni vantaggi, come ad esempio la sua bassa tossicità (paragonata con quella del metanolo), il basso costo di produzione, il fatto che sia relativamente libero da impurezza e abbia una composizione costante, l'elevato rapporto H/C (H/C = 3); inoltre, ha una grande disponibilità e facilità di gestione. L'idrogeno può essere direttamente ottenuto da quest'alcool attraverso due vie:

- *Ossidazione parziale*



Il processo è veloce e autotermico, quindi non richiede fonti di calore esterne. Lo svantaggio è dovuto al fatto che, se si utilizza bio-etanolo, i sottoprodotti della fermentazione possono inficiare sulla corretta conduzione della reazione. Perciò sarebbero necessari trattamenti preliminari di purificazione che ne aumenterebbero i costi di produzione.

- *Steam reforming*



Il processo avviene a temperature comprese tra i 550-800 °C, utilizzando come catalizzatori ossidi di metalli misti ^[19], metalli (Ni, Co, Ni/Cu) ^{[19][20][21]} e metalli nobili (Pt, Pd, Rh) ^{[22][23]}. Il catalizzatore gioca un ruolo fondamentale poiché, a queste temperature, possono avvenire diverse reazioni parassite (disidratazione, decomposizione, deidrogenazione, coking) ^[24]. In questo momento non è stata ancora trovata una soluzione per l'industria, ciò nonostante questa reazione è di grande interesse scientifico, soprattutto variando l'approccio con il quale deve essere attuata (vedi *reforming ciclico*, oggetto di questo lavoro di tesi).

1.3.2. L'idrogeno dall'acqua

Anche se l'idrogeno è l'elemento chimico più comune sulla crosta terrestre, non è significativamente presente nella sua forma elementare, ossia come gas biatomico.

Oltre ad essere presente in grandi quantità negli idrocarburi derivanti da fonti fossili e nelle biomasse, la stragrande maggioranza di questa sostanza è intrappolata nell'acqua. Una delle sfide scientifiche maggiori è, infatti, quella di sfruttare questa riserva in modo da abbandonare l'utilizzo di fonti non rinnovabili.

1.3.2.1. *Idrolisi dell'acqua*

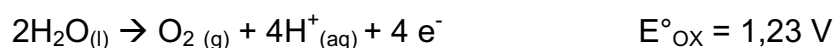
Uno dei primi processi utilizzati per produrre H₂ fu l'elettrolisi dell'acqua, scoperta nel 1800 da parte di Nicholson e Ritter.

Questa rappresenta una delle poche tecnologie a basso impatto ambientale per la produzione d'idrogeno a livello industriale.

L'elettrolisi consiste nella dissociazione dell'acqua in idrogeno e ossigeno causata dal passaggio di una corrente elettrica.

La reazione può essere riassunta come segue:

Anodo:



Catodo:



Introduzione

Questo processo è endotermico e 1,23 V rappresenta il voltaggio minimo per far sì che la reazione sia termodinamicamente possibile a temperatura ambiente.

Al catodo, elettrodo negativo, avviene la riduzione dell'idrogeno dallo stato di ossidazione formale +1 a zero, perciò è dal comparto catodico della cella elettrochimica che si ha lo sviluppo di H₂. All'anodo, elettrodo positivo, avviene invece l'ossidazione dell'ossigeno dell'acqua dallo stato -2 a zero, provocando la formazione di O_{2(g)} e di protoni che permettono il bilancio di carica del sistema.

La formazione di ioni H⁺ (anodo) e OH⁻ (catodo) genera una sovratensione per polarizzazione di concentrazione su entrambi gli elettrodi. Questo limita la conducibilità dell'acqua, già ridotta (0,055 μS cm⁻¹), aumentando la quantità di energia elettrica da fornire alla cella. Per questo motivo è necessaria l'aggiunta di un elettrolita alla soluzione in modo da aumentarne la conducibilità; questa sostanza deve essere poco costosa, avere elevata solubilità in acqua, ma allo stesso tempo non deve competere con la riduzione e l'ossidazione degli ioni H⁺ e OH⁻, rispettivamente.

Per migliorare l'efficienza del processo sono depositati sulle superfici degli elettrodi, generalmente costituiti da Nickel, elementi chimici che possono accelerare la cinetica del processo; al catodo è aggiunto del Platino, mentre all'anodo del Rame. In questo modo, è accelerato lo stadio cineticamente determinante del processo, ovvero la combinazione dell'idrogeno o ossigeno sulla superficie degli elettrodi.

Altri progressi sono stati ottenuti aumentando la temperatura e la pressione operativa oppure utilizzando una cella con una geometria più adatta.

Oggi, due sono le principali tecniche utilizzate industrialmente:

- Elettrolisi ad alta pressione
- Elettrolisi ad alta temperatura

A causa dell'enorme richiesta energetica, però, l'impiego del gas prodotto è destinato esclusivamente a utilizzi in cui è necessaria un'elevata purezza. Ciò è dovuto al fatto che i costi di produzione sono elevati confrontati con i processi che

utilizzano *coke* o gas naturale come materie prime. Anche sfruttando l'energia prodotta da fonti rinnovabili, come sole e vento, questo metodo non è economicamente vantaggioso perché l'elettricità consumata ha un valore superiore a quello dell'idrogeno prodotto.

1.3.2.2. *Water Splitting*

Con il termine "*water splitting*" s'intende la scissione dell'acqua in H_2 e O_2 . Oltre all'elettrolisi, questa trasformazione può avvenire sia attraverso processi termici che fotochimici.

Nei processi fotochimici si utilizza un catalizzatore in grado di sfruttare i raggi UV per colmare il *gap* energetico richiesto per il compimento della reazione. Un esempio di foto-catalizzatore è il biossido di titanio, che assorbe i fotoni provenienti dalla radiazione solare producendo una separazione di carica con energia sufficiente a catalizzare la reazione ^{[25][26]}.

Lo *splitting* termico è termodinamicamente possibile solo a temperature superiori ai 2500 °C rendendo questa via industrialmente impraticabile. Esistono comunque dei prototipi che adoperano l'energia nucleare (reattori di VI generazione) o solare ^[27].

La tecnologia più promettente per la produzione industriale di H_2 su larga scala basata sullo *splitting* dell'acqua è rappresentata dai così detti cicli termochimici. Questa possibilità sfrutta la capacità di alcuni materiali di reagire con l'acqua rilasciando idrogeno molecolare. Data la rilevanza dell'argomento per il mio lavoro di tesi, di seguito è esposto un paragrafo dedicato a questo argomento.

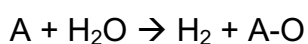
1.4. Cicli termochimici per la produzione d'idrogeno

I cicli termochimici furono indagati per la prima volta durante la prima crisi petrolifera, avvenuta intorno al 1970, per trovare un'alternativa energetica a quella ricavata da fonti non rinnovabili.

Introduzione

In questi ultimi anni, è nuovamente in crescita l'interesse per quest'approccio a causa dell'aumento del prezzo del petrolio e della necessità di adempiere gli obiettivi posti dal protocollo di Kyoto.

I cicli termochimici offrono il vantaggio di poter separare l'acqua in idrogeno e ossigeno senza l'utilizzo delle alte temperature richieste per lo *splitting* termico; inoltre, un'altra caratteristica, essenziale per la fase di *scale-up*, è la possibilità di una separazione intrinseca dei gas prodotti, andando a evitare la formazione di miscele esplosive. Una schematizzazione generale di un classico ciclo termochimico è la seguente:



In cui A rappresenta una singola specie chimica o una miscela di composti.

La comunità scientifica ha proposto centinaia di possibili cicli ^[28], ma solo alcuni di questi li rendono interessanti da un punto di vista industriale ^[29].

I cicli termochimici più importanti sono riassunti nella tabella 1:

Nome Ciclo	N° Step	Tmax (°C)	Efficienza(%)
<i>Zolfo:</i>			
<i>Zolfo Ibrido</i> (Westinghouse,ISPRA Mark 11)	2	900 (1150 senza cat.)	43
<i>Ciclo S-I</i> (General Atomics,ISPRA Mark 16)	3	900 (1150 senza cat.)	38
<i>Ibrido Cloro-Rame</i>	4	530	49
<i>Zn/ZnO</i>	2	1800	45

<i>Ossido di Ferro</i>	2	2200	42
<i>Ossido di Cerio</i>	2	2000	68
<i>Ferriti</i>	2	1100-1800	43

Tabella 1: cicli termochimici maggiormente studiati

La tabella mostra che tali cicli includono due o più step chimici; per valutare l'attuabilità della corrispondente tecnologia sono stati proposti cinque criteri ^[30]:

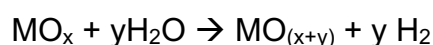
- Senza considerare le temperature, l'energia di Gibbs relativa alle singole reazioni deve essere circa zero
- Il numero di step deve essere il più basso possibile
- Gli step devono avere una velocità di reazione elevata e comparabile tra loro
- Il numero di sottoprodotti delle reazioni deve essere limitato, così da minimizzare i costi e l'energia necessaria alla loro separazione
- I prodotti intermedi devono essere facili da gestire

Nonostante i vantaggi presentati da quest'approccio, nessun impianto industriale è stato realizzato e i valori di efficienza riportati si basano esclusivamente su test su scala di laboratorio.

1.4.1. Il processo *Steam Iron*

Tra i vari cicli termochimici proposti, quella che utilizza metalli o loro ossidi sembrano essere i più promettenti.

Lo schema generale del processo è il seguente:



Introduzione

Questo gruppo di reazioni mostra un'elevata efficienza, bassi costi (che dipendono dal metallo/ossido metallico utilizzato), pochi problemi tecnologici poiché la reazione si svolge in due soli step e alla presenza di un sistema solido-gas.

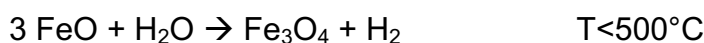
Gli svantaggi sono rappresentati dal fatto che spesso occorre un'elevata temperatura per riduzione termica del materiale (1° step) e la produttività del processo è limitata.

Tra i vari materiali utilizzati, i più investigati sono quelli basati sugli ossidi di ferro a causa della loro elevata disponibilità, bassa tossicità e costo limitato. Il ciclo termochimico basato su questi materiali è conosciuto con il nome di processo *Steam-Iron*, in quanto facciamo reagire ferro metallico e vapore d'acqua. Questo processo fu sviluppato durante la 2^a guerra per la produzione d'idrogeno, impiegato come combustibile per gli aerostati ^{[31]-[34]}.

Il primo ciclo completo basato su questi materiali fu investigato per la prima volta da *Nakamura* alla fine degli anni '70 ^[35], il quale utilizzò come ossido di ferro la magnetite (Fe₃O₄). Quest'ultima era ridotta a Wustite (FeO) nel primo step del processo e ri-ossidata con vapore d'acqua nel secondo. Le reazioni coinvolte sono:



$$\Delta H^\circ_{298\text{K}} = + 320 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta H^\circ_{298\text{K}} = -34 \text{ KJ/mol}$$

Attualmente, gli studi sono focalizzati sulla diminuzione della temperatura richiesta per lo step di riduzione termica o sull'utilizzo dell'energia solare come fonte di calore.

L'attrattiva maggiore di questi materiali è rappresentata dal fatto che è possibile rimpiazzare parzialmente gli atomi di ferro nella magnetite con altri metalli, come ad esempio Mn, Ni o Co, formando degli ossidi "misti" del tipo (Fe_{1-x}M_x)₃O₄. Questi ossidi, generalmente chiamati *ferriti*, hanno la caratteristica di possedere diverse proprietà ossido-riducenti rispetto alla magnetite pura e ciò incide sulla temperatura di riduzione del materiale. Inoltre, nonostante le diverse proprietà

redox, queste sostanze sono comunque in grado di ridurre l'acqua nello stesso modo con cui lo esegue FeO.

1.4.1.1. Processo Steam-Iron: materiali modificati

La magnetite è un minerale ferromagnetico con formula bruta Fe_3O_4 , appartenente al gruppo degli *spinelli* la cui formula generale è $A_8^{2+}B_{16}^{3+}O_{32}^{2-}$.

La struttura "normale" del gruppo degli spinelli è costituita da una cella elementare cubica compatta formata dai trentadue anioni ossigeno e ventiquattro cationi, dei quali otto ioni bivalenti in coordinazione tetraedrica con l'ossigeno e sedici ioni trivalenti in coordinazione ottaedrica.

Per la precisione, la magnetite presenta una struttura inversa, detta anche struttura degli *anti-spinelli*, in cui i sedici cationi Fe^{3+} occupano siti ottaedrici e tetraedrici in ugual numero, mentre gli otto cationi Fe^{2+} si trovano tutti in coordinazione ottaedrica (vedi figura 8).

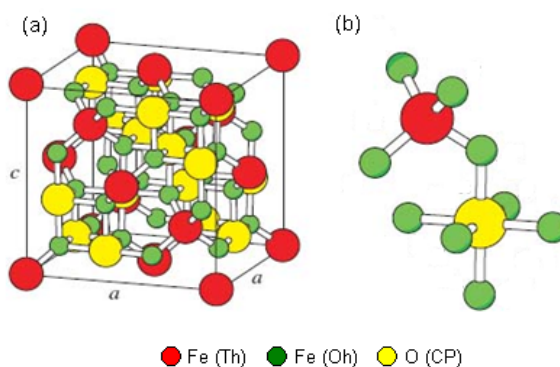


Figura 8: (a) Struttura della magnetite, spinello cubico a facce centrate. (b) Ingrandimento di un tetraedro adiacente ad un ottaedro che condividono un atomo di ossigeno ^[36].

Le *ferriti* sono ossidi a base di ferro in cui gli ioni Fe^{2+} sono rimpiazzati da altri cationi metallici bivalenti. Questi cationi bivalenti si collocano nella struttura *spinello* all'interno delle cavità ottaedriche o tetraedriche a seconda di quale metallo andiamo ad aggiungere.

Introduzione

In letteratura sono proposti molti ossidi misti con l'obiettivo di ridurre la temperatura di riduzione; l'inconveniente si presenta però durante la reazione di ossidazione con acqua, la quale è resa possibile solo a temperature maggiori rispetto alla magnetite. In Figura 9 è mostrato come le energie libere delle due reazioni del ciclo termodinamico variano a seconda degli ioni metallici presenti nella struttura.

Dalla figura si può osservare che il materiale con la temperatura di riduzione più bassa (Co_3O_4) abbia anche delle limitazioni termodinamiche per la ri-ossidazione con acqua. Al contrario le caratteristiche di Fe_3O_4 sono inverse: a un'elevata temperatura di riduzione corrisponde una buona ossidabilità.

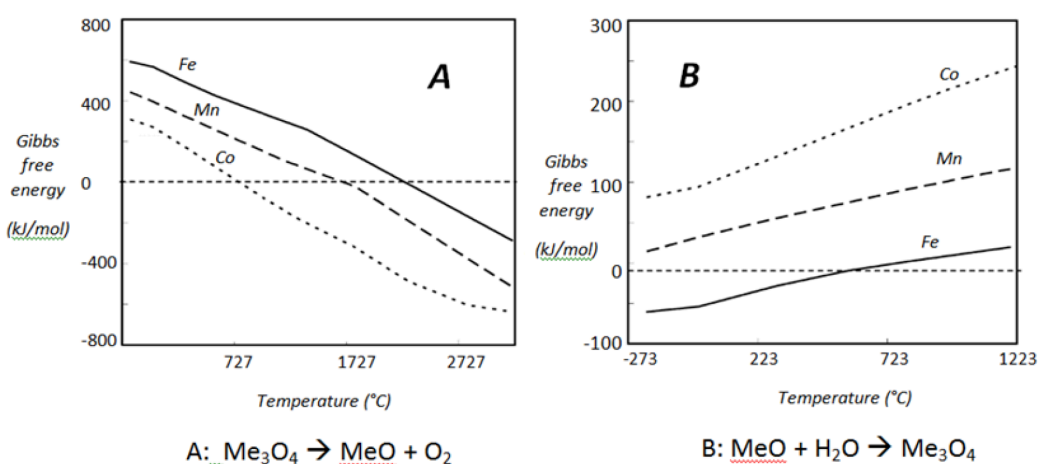


Figura 9: energie libere di Gibbs per le reazioni di ossidazione e riduzione degli spinelli in funzione della temperatura ^[37].

In letteratura sono presenti numerosi esempi riguardanti ferriti modificate che presentano caratteristiche promettenti per essere utilizzati in questo processo. Ad esempio, Fresno et al. ^[37] ha sviluppato ferriti miste a base di Nickel, Zinco e Rame, mentre Kodama et al. ^[38] ha studiato la reattività di ferriti a base di Cobalto e Manganese.

1.4.1.2. Cicli termochimici con agenti riducenti

Al fine di ridurre ulteriormente la temperatura di riduzione dei materiali utilizzati nel ciclo, sono stati proposti alcuni agenti riducenti da utilizzare nel primo step.

Il processo risultante può quindi assumere varie denominazioni come *reforming termochimico*, *reforming a due stadi*, o a volte *reforming ciclico* (*Chemical Looping Reforming*, CLR). Il denominatore comune di questi processi è il sistema di scambio dell'ossigeno tra l'acqua e il riducente che, in questo caso, è mediato da un solido. Pertanto il solido non funge solamente da catalizzatore, ma entra direttamente nella reazione e funziona da vettore di ossigeno.

In figura 10 è mostrato uno schema generale del ciclo:

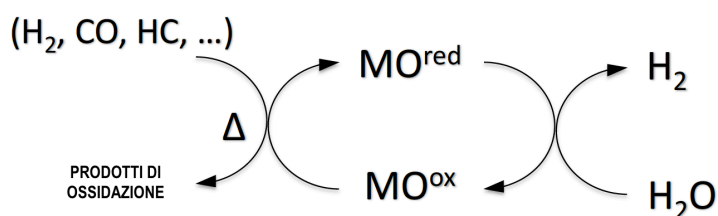


Figura 10: schema di un ciclo termochimico utilizzando un agente riducente ausiliario.

I principali agenti riducenti utilizzati sono il *syngas* ^[39], metano ^[40], l'olio di pirolisi ^{[41][42][43]} e il gas ottenuto dalla gassificazione di biomasse ^{[44][45][46]}.

L'alternativa più interessante è, però, quella che prevede l'utilizzo di bio-alcool ottenuti da processi fermentativi sulle biomasse. Ad esempio, il bio-etanolo è generato dalla conversione della parte ligno-cellulosica, contenuta in molti materiali di origine vegetale, grazie all'azione di particolare enzimi.

Le tecnologie per produrre bio-etanolo e bio-metanolo sono già accessibili, tuttavia il loro sviluppo sta crescendo molto velocemente. Per questo motivo, la loro disponibilità aumenterà sempre più nei prossimi anni rendendo il processo di *reforming ciclico* sempre più attrattivo.

L'etanolo, a differenza del metanolo, presenta i vantaggi di avere bassa tossicità e una disponibilità elevata grazie alla possibilità di essere ricavato da una vasta

Introduzione

gamma di materie prime rinnovabili che spaziano dalle biomasse lignocellulosiche alle alghe ^[48]. Per questo motivo, in questa tesi si è scelto di utilizzare l'etanolo come agente riducente per la reazione di *chemical loop*.

1.5. Scopo della tesi

Questo lavoro di tesi è focalizzato sullo studio del processo Steam-iron con ferriti modificate, utilizzando etanolo come agente riducente, come riportato in figura 11.

La scelta di utilizzare quest'alcool come riducente è dovuta a varie ragioni:

- 1) Possibilità di produrlo da molteplici vie sintetiche, da quelle che partono da fonti fossili fino a quelle bio-fermentative
- 2) Notevole ottimizzazione del processo di produzione per via fermentativa, che rende possibile l'utilizzo di una vasta gamma di materie prime, riducendo così i problemi etici e tecnologici in vista di un'applicazione su larga scala
- 3) Bassa tossicità
- 4) Possibilità di utilizzarlo senza aver la necessità di modificare completamente l'attuale rete di distribuzione dei carburanti per autotrazione
- 5) Nuovo approccio all'utilizzo dei bio-alcool nel processo *Steam-iron*.

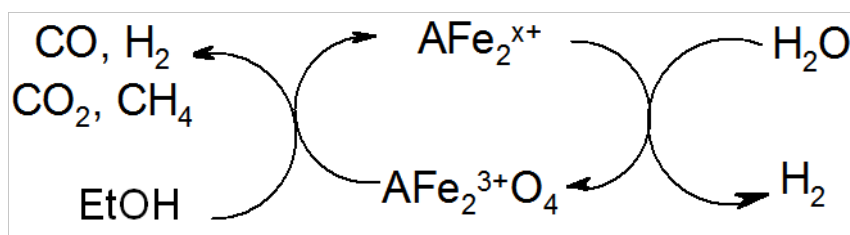


Figura 11: reforming ciclico termochimico dell'etanolo attraverso ferriti miste, in cui A rappresenta un catione metallico bivalente (A = Fe, Mn, Co).

Nella mia tesi, ho studiato la reattività delle ferriti miste non stechiometriche, in cui il catione Fe^{2+} è stato solo parzialmente sostituito dai cationi metallici bivalenti di Cobalto e Manganese. Sono stati creati, dunque, materiali con formula generale $M^1_{0,6-x}M^2_xFe_{2,4}O_4^{2-}$, in cui M^1 e M^2 rappresentano i metalli utilizzati. Di questi ossidi a base di ferro sono state quindi studiate le caratteristiche morfologiche prima della reazione e le loro prestazioni nell'impianto di scala di laboratorio.

Introduzione

È stato indagato il comportamento dei materiali durante il *chemical loop*, sia durante lo stadio di riduzione con etanolo sia quello di ri-ossidazione con acqua.

Durante la fase di riduzione avviene il contatto tra l'etanolo e l'ossido metallico. Si tratta ovviamente di una reazione di ossido-riduzione, ma per convenzione è stato chiamato "stadio di riduzione", con riferimento alla trasformazione che avviene nel solido. Pertanto, a maggior ragione il solido è da considerarsi un reagente, e non un catalizzatore. Durante questo stadio è impossibile evitare la formazione di specie carboniose per cui avviene la deposizione di *coke* sul catalizzatore che ne riduce l'attività; dunque, è stata modificata la composizione del materiale al fine di minimizzare la deposizione di *coke* e quindi ridurre la produzione di CO_x durante la successiva ossidazione con acqua.

Lo scopo di tali prove è stato quello di modificare le caratteristiche della ferrite in base ai cationi metallici, Co e Mn, aggiunti. In questo modo sono state modulate le caratteristiche redox dei vari materiali. È stato quindi osservato il loro comportamento durante la reazione di *reforming* ciclico dell'etanolo nell'impianto di scala di laboratorio, così da compire uno *screening* preliminare per la scelta della giusta composizione della ferrite.

2. PARTE SPERIMENTALE

2.1. Sintesi dei materiali

In questo capitolo è descritta la modalità di sintesi dei campioni testati nell'impianto su scala di laboratorio.

I materiali sintetizzati sono *ferriti* con struttura a spinello e possiedono una formula generale $M^1_{0,6-x}M^2_xFe_{2,4}O_4^{2-}$, in cui M^1 e M^2 rappresentano cationi metallici che vanno a sostituire, in modo non stechiometrico, alcuni atomi di ferro nella struttura. I cationi utilizzati sono Co, Mn o combinazioni di Co/Mn; i rapporti atomici con cui sono stati aggiunti questi metalli sono stati:

- Co:Mn = 1:0 ($\rightarrow Co_{0,6}Fe_{2,4}O_4$)
- Co:Mn = 0,9:0,1; 0,5:0,5 ($\rightarrow Co_{0,54}Mn_{0,06}Fe_{2,4}O_4$;
 $Co_{0,3}Mn_{0,3}Fe_{2,4}O_4$)
- Co:Mn = 0:1 ($\rightarrow Mn_{0,6}Fe_{2,4}O_4$)

L'aggiunta nella struttura della ferrite è avvenuta attraverso un processo di precipitazione; i prodotti chimici utilizzati sono riassunti in tabella 2:

<i>Composto</i>	<i>Produttore</i>	<i>Purezza</i>
Fe(NO ₃) ₃ * 9 H ₂ O	Sigma-Aldrich	98%
Co(NO ₃) ₂ * 6 H ₂ O	Sigma-Aldrich	99%
Mn(NO ₃) ₂ * 6 H ₂ O	Sigma-Aldrich	99%
NaOH	Sigma-Aldrich	>99%

Tabella 2: reagenti utilizzati nella sintesi delle ferriti miste non-stoichiometriche

Parte sperimentale

Le ferriti miste sono state sintetizzate tutte per co-precipitazione nel modo descritto di seguito ^[49].

Coprecipitazione

Una soluzione acquosa contenente 100 mL di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1M) e 50 mL di $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,5 M) (o 50 mL di una miscela $\text{M}^1(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{M}^2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 0,25 M, con $\text{M} = \text{Co}$ o Mn), è posta in un imbuto separatore ed è stata aggiunta lentamente, goccia a goccia, in 0,5 L di una soluzione NaOH 2M, sotto agitazione (circa 500 rpm/min), mantenuta ad una temperatura costante di 50 °C.

La velocità di sgocciolamento, circa una goccia al secondo, è stata mantenuta costante per tutto il periodo di reazione, mentre il pH è stato controllato aggiungendo NaOH 6M in modo da essere mantenuto ad un valore superiore a 13. Il precipitato così formato è stato lasciato “digerire” per due ore ad agitazione costante ed è stato recuperato per filtrazione sottovuoto mediante filtro Büchner. Quindi è stato lavato con 1,5 L di acqua demineralizzata per eliminare gli ioni sodio e nitrato che sono rilasciati durante il processo di precipitazione.

Trattamenti termici

Per facilitare la riduzione della ferrite è necessaria un'elevata area superficiale, come mostrato nei risultati ottenuti da Cocchi et al. ^[50]; nel suo lavoro è mostrato come aumentando la temperatura del trattamento termico, l'area superficiale diminuisce enormemente. Per di più, la temperatura di calcinazione non può essere inferiore alla temperatura di reazione, altrimenti il catalizzatore potrebbe essere interessato da trasformazioni fisiche che varierebbero imprevedibilmente la sua reattività. Dato che la temperatura di reazione più idonea per ridurre velocemente le ferriti è 450 °C, questa è stata scelta come temperatura di calcinazione.

Il precipitato che è stato ottenuto dalla filtrazione della miscela di reazione è stato essiccato in aria a 120°C per dodici ore.

Dopo essiccamento i solidi ottenuti sono stati macinati in un mortaio di agata. La polvere che è stata ricavata è stata successivamente calcinata a 450°C in corrente di aria per 8 ore utilizzando una rampa di temperatura di 10 °C/min.

I campioni così ottenuti sono stati pellettizzati, in modo da ottenere una forma più idonea per le prove di reattività catalitica; a questo scopo, la polvere è stata posta in una pressa per campioni IR fino a ottenere una pastiglia compatta, la quale è stata macinata in un mortaio di agata e setacciata sovrapponendo due setacci le cui maglie sono state scelte in base ai *pellets* voluti. I granuli richiesti sono stati quelli raccolti tra i due setacci. In questo caso, sono stati utilizzati *pellets* con una granulometria compresa tra i 30 a 60 mesh.

2.2. Tecniche di caratterizzazione

In questo capitolo sono descritte brevemente le tecniche di caratterizzazione fisica e chimica dei materiali utilizzati nel *reforming* ciclico in modo da confermare la buona riuscita della sintesi e valutare le loro proprietà chimico-fisiche.

Per ogni tecnica sarà illustrato il principio generale, l'apparato e la metodica con cui è stata eseguita.

Le tecniche utilizzate sono state:

- Diffrazione dei raggi X (XRD)
- Riduzione/ossidazione in programmata di temperatura (TPR e TPO)
- Misura dell'area superficiale (BET)

Parte sperimentale

2.2.1. XRD

Questa tecnica è utilizzata per lo studio cristallografico delle sostanze allo stato solido e per determinarne la natura della fase cristallina.

I solidi cristallini consistono in una disposizione ordinata di atomi, ioni o molecole con uno spazio interatomico di circa 100 pm. Per far sì che avvenga il fenomeno della diffrazione, ossia una deviazione della traiettoria di propagazione delle onde elettromagnetiche, la lunghezza d'onda (λ) della luce incidente deve essere dello stesso ordine di grandezza delle dimensioni del reticolo cristallino; questo significa che è possibile ottenere una diffrazione tridimensionale utilizzando una radiazione elettromagnetica che cade nella regione dei raggi X dello spettro elettromagnetico.

William Henry Bragg notò per la prima volta nel 1913 che la diffrazione dei raggi X avveniva solo per riflessione di certi atomi del cristallo e per una specifica orientazione del cristallo rispetto alla sorgente e al detector. Quindi, nella diffrazione raggi X si ha riflessione solo in condizioni di interferenza costruttiva.

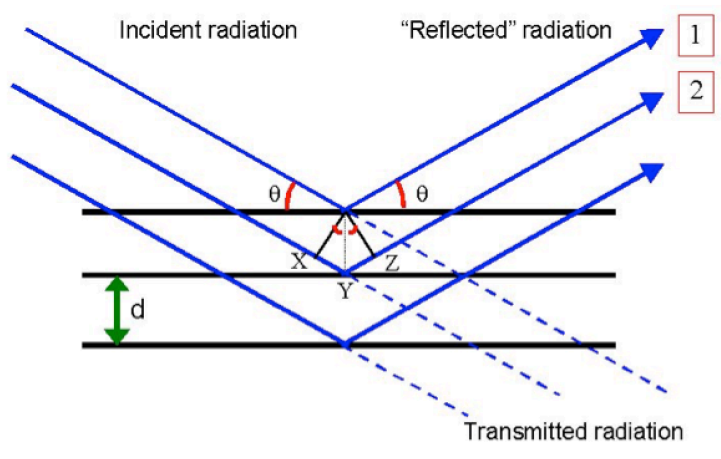


Figura 12: schema riflessione di una radiazione incidente su un materiale cristallino ^[51].

Da tale schema di riflessione è stata ricavata la celebre legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

In cui:

- n = numero intero di lunghezze d'onda
- λ = lunghezza d'onda dei raggi X
- d = distanza tra i piani del cristallo
- θ = angolo in cui si osserva la riflessione del piano

Dai pattern di diffrazione è possibile identificare la fase del cristallo e quindi il composto, grazie all'utilizzo di un software prodotto dalla PANanalytical Company che sfrutta la libreria "ICSD Database FIZ Karlsruhe" nella quale sono raccolte una vasta gamma di pattern di diffrazione.

I diffrattogrammi sono stati ottenuti utilizzando un diffrattometro Philips X'Pert goniometro verticale PW 1050/81, con catena di conteggio PW 1710. Per le analisi svolte è stato investigato un intervallo di 2θ da 5 a 80°, con una velocità di scansione di 0.05 °/s e un $t_{\text{per step}} = 1\text{s}$.

Le analisi sono effettuate su polveri, utilizzando la radiazione Cu $K\alpha$ monocromatizzata mediante un filtro di nichel ($\lambda = 0.15418\text{ nm}$) (40 kV, 25 mA)

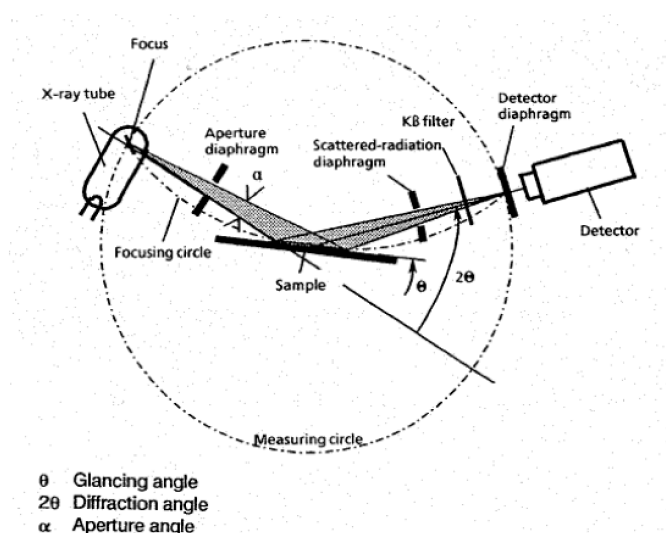


Figura 13: schema diffrattometro raggi X.

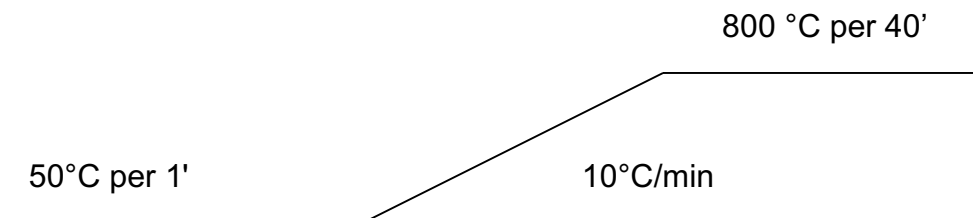
2.2.2. Analisi in programmata di temperatura (TPR)

Le analisi in programmata di temperatura sono molto comuni in catalisi e sono utilizzate per lo studio delle proprietà redox dei materiali. Lo strumento utilizzato è

Parte sperimentale

un *Micrometrics Autochem II. 2920 V 4.05 Chemisorption Analyzer* fornito di uno spettrometro di massa *Micrometrics MKS Cirrus*.

L'analisi TPR consiste in una riduzione chimica di un solido, grazie all'utilizzo di un gas riducente, con un progressivo aumento di temperatura. In questo caso, la corrente di gas è H₂ al 5% in Ar e il programma della temperatura è il seguente:



Nel mio caso, il campione è stato pretrattato a 450 °C per 45 minuti in flusso di Elio (30 mL/min) prima di effettuare la riduzione.

Il flusso in ingresso e quello in uscita, dopo essere passato sul materiale posto all'interno del forno, sono confrontati utilizzando un detector TCD; quando si ha un consumo di H₂ a causa della riduzione si visualizza un segnale sul grafico che dimostra la presenza di specie riducibili nel materiale.

A valle dello strumento è presente anche uno spettrometro di massa in grado di valutare eventuali specie che si liberano dal campione.

2.2.3. Analisi BET

Lo strumento utilizzato per la determinazione dell'area superficiale è un *Sorpty 1750 Carlo Erba*, che si basa sul modello di adsorbimento B.E.T. (Brunauer Emmet Teller) a singolo punto. Con questo metodo è possibile risalire all'area superficiale del campione attraverso l'adsorbimento mono-strato di un certo volume di gas. Quindi, la variabile che è misurata dall'analisi BET è il volume di gas richiesto dall'adsorbimento di un singolo strato.

Questo modello si fonda su quattro ipotesi fondamentali:

- Ogni molecola adsorbita può andare a formare una nuova superficie di adsorbimento.
- L'adsorbimento di una molecola avviene su un unico sito senza alcuna interazione laterale con i siti adiacenti.
- Il calore di adsorbimento del primo strato è costante.
- I calori di adsorbimento per gli strati successivi al primo sono simili al calore di condensazione del gas adsorbito.

Lo strumento si basa su una soluzione semplificata del modello, quella “a singolo punto”, in cui il volume di gas si ricava da una singola misura della corrispondente pressione di adsorbimento; la formula che correla la pressione di adsorbimento relativa al volume di gas è la seguente:

$$V_{ads} = V_m \cdot \frac{c \cdot \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \cdot \left(1 + (c-1) \cdot \frac{P}{P_s}\right)}$$

In forma linearizzata l'equazione diventa:

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{c-1}{V_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_s} + \frac{1}{V_m \cdot c}$$

Dove P è la pressione, P_s è la tensione di vapore del gas che è adsorbito, V è il volume di gas adsorbito, V_m è il volume di gas corrispondente ad un adsorbimento mono-strato e c è una costante che tiene conto della forza d'interazione tra la superficie del solido e del gas utilizzato nella misura (nel nostro caso N_2).

Lo strumento utilizzato compie due ulteriori semplificazioni. La prima è quella di considerare il valore di c sufficientemente grande da far sì che l'intercetta dell'equazione linearizzata sia l'origine del sistema di riferimento degli assi cartesiani. Possiamo scrivere che:

$$\frac{1}{V_m c} \approx 0$$

Parte sperimentale

La seconda è di considerare come coefficiente angolare della retta l'inverso del volume del monostrato. Quindi:

$$\frac{c-1}{c} \approx 1$$

Attraverso queste due semplificazioni l'equazione della retta diventa:

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m} \cdot \frac{P}{P_s}$$

Una volta ottenuto il valore della pressione di adsorbimento, lo strumento stima il numero di molecole di gas adsorbite direttamente sul solido. Basandosi sull'area della molecola adsorbita (dimensione dell'impronta della molecola di gas sul solido) si riesce a calcolare l'area superficiale specifica del campione.

La modalità operativa con cui ho condotto l'analisi è stata la seguente: circa 0,5 g del campione solido sono stati posti nell'apposita provetta dello strumento e riscaldati fino a 200°C sotto vuoto (fino a 2 mbar) per desorbire tutte le impurezze e le molecole di acqua presenti sulla superficie. Il campione è stato poi termostato in un bagno di azoto liquido (a $T = 77$ K) ed è stato soggetto a impulsi di azoto, fino a che la pressione di quest'ultimo non è rimasta costante. Dal volume di azoto adsorbito lo strumento ricava direttamente il valore dell'area superficiale sapendo che l'area della molecola di N_2 è di $0,162 \text{ nm}^2$.

A causa delle semplificazioni ammesse, al fine di rendere possibile l'analisi, l'accuratezza dello strumento è del 7% su un valore di 3 m^2 , con una riproducibilità del 3-5% in funzione delle caratteristiche del campione. Per questo motivo, aree superficiali con un valore inferiore non possono essere considerate attendibili.

2.3. Test catalitici

In questo capitolo è descritto il *set-up* e il funzionamento dell'impianto su scala di laboratorio che è stato creato *ad hoc* per questo progetto.

Oltre all'impianto, sono descritti i metodi di analisi delle reazioni coinvolte nel processo e i calcoli necessari per il trattamento dei dati raccolti.

A causa dell'enorme mole di dati da elaborare è stato necessario utilizzare una "macro" di Excel.

2.3.1. Apparati per i test catalitici

Le prove catalitiche sono state condotte in un impianto di laboratorio (*bench-scale*) (vedi fig. 14); il reattore è in quarzo, mentre tutte le tubature a monte e a valle di questo sono in acciaio AISI 316L con un diametro esterno di 1/8". Per praticità di descrizione, l'apparato può essere suddiviso in tre zone: una di alimentazione, una di reazione e quella di analisi

Zona I – Alimentazione

I reagenti che sono stati utilizzati per la reazione, ossia etanolo e acqua, sono stati inviati al reattore in fase gas da un flusso di gas inerte, nel nostro caso N₂.

L'azoto, utilizzato come *carrier gas*, è stato alimentato grazie ad un regolatore di flusso di masse gassose Brook 5850E. Il flusso è stato impostato a un valore di 30 mL/min ed è stato verificato attraverso l'utilizzo di un flussimetro a bolle posto a valle del reattore.

I flussi di etanolo, o di acqua, sono stati alimentati al reattore mediante l'utilizzo di due siringhe Hamilton da 5 mL collegate a una pompa ad infusione Prediidor Type 5003 (INFORS HT[®]) ad alta precisione e a una Kd Scientific. Entrambe sono state poste a circa 15 cm a monte del reattore e collegate ad esso mediante due tubazioni in acciaio, terminanti con un setto in gomma, nel quale sono state inserite le due siringhe.

Parte sperimentale

La vaporizzazione dell'alimentazione liquida è stata compiuta avvolgendo alle due tubature una fascia riscaldante impostata a una temperatura di 150°C grazie all'ausilio di un controllore di temperatura collegato ad una termocoppia posta tra la fascia e la tubazione. In questo modo è stata garantita la completa vaporizzazione dei due reagenti, sia nel caso fosse acqua ($T_{eb} = 100 \text{ °C}$) che etanolo ($T_{eb} = 78 \text{ °C}$).

Zona II – Reazione

La zona di reazione, ovvero il cuore dell'impianto, è costituita dal reattore tubolare in quarzo posto all'interno di un forno elettrico. Il quarzo è stato scelto in modo da poter resistere a temperature anche superiori ai 450 °C per tempi prolungati. Il diametro interno del reattore è di 0,9 cm e la sua lunghezza 30 cm. Il supporto per il letto catalitico, spesso pochi mm, è collocato in una parte a metà del reattore più allargata, avente diametro 1,2 cm e lunga 4 cm. Quest'allargamento si colloca esattamente nel tratto isoterma del forno. La temperatura del forno è stata misurata attraverso una termocoppia assiale, posta dentro il reattore, collegata al controllore di temperatura del forno.

Il catalizzatore è stato caricato sotto forma di *pellets* di 30-60 mesh (0,25 - 0,6 mm), in modo da evitare problemi di attrito e per evitare problemi di diffusione molecolare dei reagenti/prodotti all'interfaccia gas-solido; per ogni test è necessaria una quantità di circa 400 mg di materiale, che corrisponde a un volume di circa 0,33 mL.

Zona III – Analisi

La zona di analisi è stata posta a valle del reattore ed è stata collegata a esso attraverso una linea di acciaio coperta con una fascia riscaldante impostata a una temperatura di circa 150 °C. Anche in questo caso la temperatura è stata controllata mediante una termocoppia posta tra la tubatura e la fascia, collegata a un controllore di temperatura.

Il cuore di questa zona è il microGC Agilent 3000A, un sistema automatizzato in grado di prelevare dalla linea, attraverso un loop tarato, una quantità definita e costante di miscela di reazione. Dopodiché, sempre automaticamente, inietta la miscela in tre colonne differenti. Grazie a questo strumento è stato possibile quantificare per via cromatografica i prodotti di reazione.

Saranno ora illustrate le caratteristiche di ciascuna colonna:

- **Colonna A**
 - Tipo *PlotQ*
 - *Carrier gas* He
 - *Temperatura esercizio* 90 °C
 - Separa CH₄, CO₂, Etilene, Etano, H₂O, Propilene, Propano

- **Colonna B**
 - Tipo *OV1*,
 - *Carrier gas* He
 - *Temperatura esercizio* 80 °C
 - Separa CO₂, etanolo e prodotti ossigenati C1, C2, C3, ma anche Pentanone e Toluene

- **Colonna C**
 - Tipo *Molecular sieve 5 Å*
 - *Carrier gas* Argon
 - *Temperatura esercizio* 100 °C
 - Separa H₂, O₂, N₂, CH₄, CO.

Parte sperimentale

Prima della colonna C è presente una pre-colonna, di tipo *PlotU*, che serve a bloccare composti come CO₂, H₂O e “pesanti” che danneggerebbero la *Molecular sieve*.

La miscela viene iniettata nella pre-colonna dove inizia la separazione, i prodotti più leggeri (gas incondensabili) non vengono separati ma escono con un tempo di ritenzione notevolmente inferiore a tutti gli altri componenti della miscela. Questo permette di effettuare una pre-separazione, i gas incondensabili entrano quindi nella colonna vera e propria mentre la pre-colonna *PlotU* viene condizionata invertendo il flusso del carrier, ripulendola da tutti gli analiti indesiderati. Per scegliere correttamente il *backflush-time* si procede per via sperimentale utilizzando una miscela di prova contenente H₂, N₂, CH₄ e CO. Partendo da valori molto bassi di *backflush-time* e aumentandoli via via compaiono nel cromatogramma i picchi relativi ai vari analiti; il valore corretto è quello per il quale aumentando questo tempo non varia la dimensione del picco della CO (il composto più “pesante” tollerato dalla Molsieve-5°); ciò indica che tutto il CO contenuto della miscela è stato eluito dalla pre-colonna prima di invertire il flusso.

Durante lo step di ossidazione con acqua è necessario inviare il flusso in un gorgogliatore posizionato tra il microGC e il reattore poiché, alimentando acqua in elevate percentuali (quella necessaria per i test catalitici è di 29.3%_{vol}), nel caso in cui le conversioni si abbassassero, tipicamente a ri-ossidazione quasi completa, si hanno problemi di condensazione nel microGC. Quest'acqua è, per l'appunto, fermata in una trappola riempita con Drierite (solfato di Calcio anidro con indicatore al Cobalto). La percentuale di acqua in uscita, che così non sarebbe determinata, è stimata come disavanzo dal bilancio all'idrogeno.

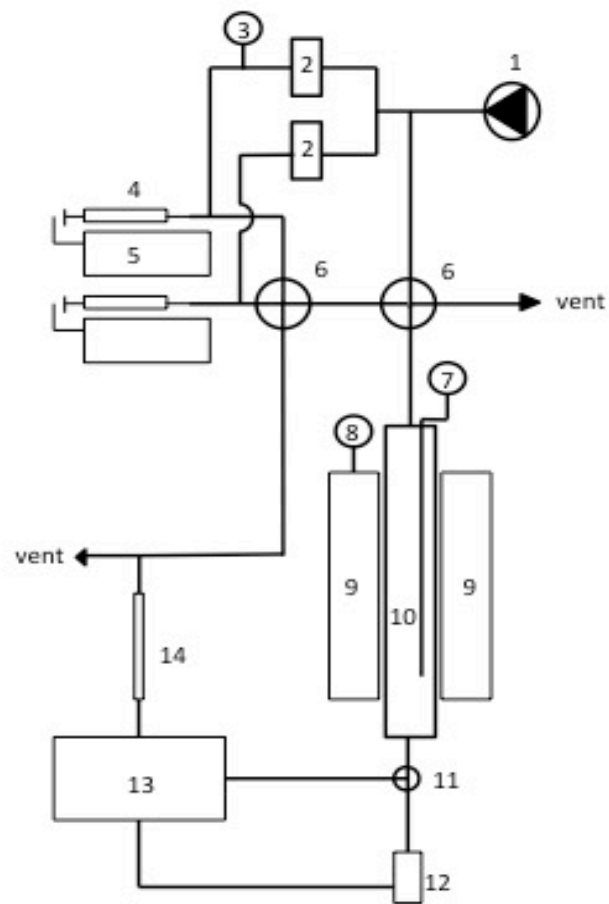


Figura 14: schema impianto di laboratorio.

- | | |
|---|--|
| 1) Alimentazione <i>carrier-gas</i> (N_2) | 8) Indicatore temperatura del forno |
| 2) Mass-flow | 9) Forno elettrico |
| 3) Indicatore di pressione | 10) Reattore PFR in quarzo |
| 4) Siringa Hamilton 5 mL | 11) Valvola a tre vie |
| 5) Pompa ad infusione per liquidi | 12) Gorgogliatore con drierite |
| 6) Valvola a quattro vie | 13) Micro GC |
| 7) Indicatore di temperatura letto catalitico | 14) Misuratore di flusso (colonna a bolle) |

Parte sperimentale

2.3.2. Calcoli e parametri per i test catalitici

2.3.2.1. *Fase di riduzione*

Il primo stadio del *chemical loop* può essere visto come un processo di ossidazione anaerobica dell'etanolo da parte della ferrite.

Durante questo stadio di riduzione del catalizzatore, è alimentata una corrente di azoto ed etanolo.

La concentrazione di alcool in N₂ utilizzata per ogni test è del 15,6 %_{vol}, in modo da garantire la riproducibilità dei dati sperimentali. Così facendo il *tempo di contatto*, calcolato attraverso l'equazione che segue, rimane invariato per ogni campione:

$$\tau = \frac{V_{\text{cat}}(\text{mL})}{V'_{\text{tot}} \left(\frac{\text{mL}}{\text{s}} \right)}$$

Il τ derivante da questa equazione è uguale a 0,27 s, ed è lo stesso utilizzato nel lavoro di Cocchi et al. ^[50] lavorando con metanolo come agente riducente. La scelta è stata fatta affinché le condizioni operative fossero le più simili possibili in modo da poter confrontare il comportamento del materiale variando il riducente.

Per quanto riguarda l'interpretazione dei dati, dal microGC si ottengono le percentuali volumetriche (%_{vol}) di tutti i composti gassosi in uscita dal reattore. Per questo motivo, i dati ottenuti dagli esperimenti sono stati elaborati attraverso le seguenti formule:

- Rese dei prodotti

$$Y_{P,A} = \frac{\dot{n}_{P,\text{out}}}{\dot{n}_{A,\text{in}}} = \frac{\%_v^{P,\text{out}} * \dot{V}_{\text{tot}}^{\text{out}}}{\%_v^{A,\text{in}} * \dot{V}_{\text{tot}}^{\text{in}}} = \frac{\%_{\text{vol}}^{P,\text{out}}}{\%_{\text{vol}}^{A,\text{in}}} * F_{\text{vol}} \quad (1)$$

- Conversione del reagente chiave (etanolo)

$$X_A = \frac{\dot{n}^{A,in} - \dot{n}^{A,out}}{\dot{n}^{A,in}} = 1 - \frac{\%_{vol}^{A,out}}{\%_{vol}^{A,in} * F_{vol}}$$

(* NB: questi calcoli sono validi solo se si considera che avvenga una reazione generica $A \rightarrow P$, per questo motivo occorre considerare gli opportuni coefficienti stechiometrici per ogni prodotto di reazione).

Nelle due formule si osserva che è necessaria l'introduzione di un parametro chiamato *fattore di volume* (F_{vol}), il quale esprime l'aumento di volume dovuto alla reazione. Questo valore è ottenuto sperimentalmente utilizzando N_2 come standard interno.

La formula relativa alla sua valutazione è la seguente:

$$F_{vol} = \frac{\%_{vol}^{N_2,out}}{\%_{vol}^{N_2,in}}$$

A causa dell'elevata complessità dell'analisi dei prodotti di reazione è stata necessaria la messa a punto di un metodo analitico *ad hoc*, condotto per via gascromatografica. Per ciascun di essi è stata valutata la resa molare "istantanea" (relativa, cioè, alle prestazioni catalitiche riconducibili alle caratteristiche del catalizzatore nel preciso istante in cui è stato fatto il campionamento). I composti chimici determinati sono i seguenti:

- | | |
|-----------|----------|
| • CO_2 | • Etano |
| • Etilene | • H_2O |

Parte sperimentale

- Propilene
- Propano
- Acetaldeide
- Etanolo
- Acetone
- Etere etilico
- Acido Acetico
- Etilacetato
- Crotonaldeide
- Pentanone
- Toluene
- H₂
- O₂
- N₂
- CH₄

È stata determinata, inoltre, la conversione “istantanea” di etanolo, relativa quindi alle prestazioni del catalizzatore nel momento stesso in cui è avvenuto il campionamento.

La somma delle rese in ogni prodotto (ciascuna normalizzata rispetto al numero di atomi di C) non coincide con la conversione dell’etanolo a causa della co-produzione di *coke* che si accumula sul catalizzatore. Valutando, però, la differenza tra conversione e somma delle rese dei prodotti carboniosi è stato possibile calcolare la resa in *coke* istantanea. È necessario puntualizzare che questo tipo di confronto è, tuttavia, un approssimazione, perché attribuisce tutto il carbonio mancante al *coke* che si è formato trascurando la formazione di altri sottoprodotti.

Un discorso analogo si può fare per un bilancio condotto rispetto agli atomi di O; un confronto tra l’O che entra nel reattore (come etanolo) e quello che esce (nei prodotti contenenti C ed O, ma anche in H₂O) è limitato dal fatto che una certa quantità di atomi di O viene ceduta dall’ossido metallico e contribuisce quindi alla formazione dei prodotti di reazione.

L’unico elemento sul quale è possibile fare un bilancio “reale”, perché non dà luogo a fenomeni di accumulo (cioè di accumulo positivo, come nel caso del *coke*, o di accumulo negativo, come nel caso dell’ossigeno), è l’idrogeno: tutti gli atomi

d'idrogeno, che entrano nel reattore, devono ritrovarsi nella corrente in uscita, o nell'etanolo non convertito o nei prodotti (contenenti H) della reazione. Si assume quindi che la quantità di H presente nel *coke* sia trascurabile.

In definitiva, il metodo di calcolo messo a punto realizza un bilancio sull'atomo di H, confrontando la conversione dell'etanolo con la somma delle rese nei prodotti contenenti H. Nel momento in cui il bilancio all'H "chiude", allora è possibile realizzare un bilancio sul C e sull'O, assumendo che non vi siano prodotti non identificati che contengono carbonio o ossigeno (e che ovviamente contengono anche H). In questo modo, la mancanza al bilancio sul C può essere attribuita completamente al *coke*, e l'eccesso di O calcolato dal bilancio all'O può essere attribuito esclusivamente agli atomi di O ceduti dal solido; in pratica, questo permette di calcolare il grado di riduzione del catalizzatore (per ogni ione O^{2-} ceduto, il solido riceve 2 elettroni dall'etanolo).

Data la notevole mole di dati, a causa della rapidità di analisi microGC e della necessità di calcoli iterativi per la normalizzazione dei bilanci è stata creata una Macro di Excel per accelerare la trattazione dei dati.

Oltre ad elaborare i dati, il programma provvede anche a tracciare i grafici dei parametri più importanti, in modo da ottenere un andamento istantaneo della reazione; i grafici più importanti sono descritti di seguito:

- Conversione e resa dei prodotti in funzione del tempo di reazione (TOS, *time on stream*).
- Resa dei prodotti intermedi (acetaldeide C2, C3 e C4) durante il TOS.
- Bilancio all'ossigeno e grado di riduzione del materiale

Il bilancio all'ossigeno è un importante parametro che serve per valutare l'ammontare di ossigeno rilasciato dalla ferrite durante la sua riduzione. Dal bilancio integrale si risale alla quantità di ossigeno fornito dal catalizzatore poiché il suo valore è maggiore del 100 %. Quando questo parametro si stabilizza a un valore del 100 % significa che la riduzione è completa;

Parte sperimentale

Il grado di riduzione del materiale è stato calcolato riferendosi alla quantità di ossigeno presente nel catalizzatore “fresco”, quindi attraverso la stechiometria dell’ossido, con la seguente formula:

$$\%_{riduzione}(t) = \frac{\int_0^t (\text{bilancio ossigeno} - 100) * \dot{n}_{EtOH}^{in}}{n_0^{solido}}$$

- F_{vol} e bilancio di massa in funzione del TOS

Questo grafico mostra come varia il fattore di volume e il bilancio di massa in funzione del tempo di reazione. Questo parametro è fondamentale per monitorare la corretta alimentazione all’impianto.

- Rese integrali dei prodotti

Questo grafico mostra la resa integrale dei diversi prodotti e la conversione dell’etanolo, calcolati attraverso l’integrazione dei valori ottenuti sull’intero intervallo dell’esperimento. In pratica, questo grafico ci serve per avere una stima della resa media che si otterrebbe in un processo ciclico, in cui lo stadio di riduzione con etanolo fosse portato avanti per un tempo determinato.

2.3.2.2. Fase di ossidazione

In questa fase, è stato alimentato vapore d’acqua sul solido ridotto durante lo *step* precedente. Anche in questo caso la percentuale volumetrica di acqua in azoto è stata fissata a un valore di 29,3%_{vol} per ogni prova. Questa concentrazione è identica a quella utilizzata nel lavoro precedente che ha impiegato metanolo come agente riducente ^[50], in modo da poter confrontare più agevolmente i dati ottenuti.

Com'è stato già descritto in precedenza l'acqua a monte del sistema di analisi viene eliminata in modo da evitare malfunzionamenti della strumentazione (vedi paragrafo 2.3.1.); per cui, il primo passo compiuto per elaborare i dati degli esperimenti è stato quello di ricavare le effettive composizioni della corrente uscente, quindi prima che l'acqua venga rimossa, implementando le seguenti formule in una Macro di Excel:

- $\%^{vol,i} = \%_{GC}^{vol,i} * \frac{\%_{in}^{vol,N2}}{\%_{GC}^{vol,N2}}$ (con $i = CO_2, CO, CH_4$)
- $\%_{out}^{vol,H2O} = \%_{in}^{vol,H2O} - \%_{out}^{vol,H2}$

In questo caso, è stato trascurato l'aumento di volume durante la reazione.

Una volta risaliti alle concentrazioni effettive dei composti uscenti dal reattore, sono state calcolate le loro rese e la conversione dell'acqua. Attraverso questi valori sono stati ricavati tre grafici principali:

- Composizione della corrente uscente ($\%_{vol}$), formata principalmente da H_2 , CO , e H_2O , in funzione del TOS
- Rese in H_2 e CO_2 in funzione del TOS.
- Rese in prodotti secondari, come ad esempio CO e CH_4 , in funzione del TOS

Le rese dei prodotti sono state calcolate utilizzando la formula (1) mostrata nel paragrafo precedente relativo alla fase di riduzione.

Infine, i valori integrali di produzione di H_2 e CO_2 sono stati ottenuti integrando tutti i valori della loro resa istantanea moltiplicata per le moli di acqua entranti.

2.4. Problemi di sicurezza dei materiali utilizzati

I materiali che sono stati utilizzati principalmente in questo lavoro di tesi possono essere classificati in tre categorie:

- Composti utilizzati per la sintesi del catalizzatore
- Reagenti utilizzati per i test catalitici
- Prodotti della reazione di *reforming* ciclico

I prodotti della reazione, però, sono stati generati in una quantità così piccola da poter trascurare la loro pericolosità. Inoltre, questi composti sono stati immediatamente inviati al sistema di *venting*. Per questi motivi, l'analisi di sicurezza su questi composti non sarà riportata in questa tesi. Occorre quantomeno evidenziare che il prodotto più pericoloso che è stato generato dai test catalitici è il monossido di carbonio, il quale presenta un'elevata tossicità, ma anche in questo caso la sua quantità è minore dei livelli minimi di sicurezza (è stato effettuato un *ceck* con un dispositivo in grado di rilevare la presenza di questo gas).

Di seguito si riportano tutti i reagenti utilizzati (sia per le sintesi sia per le prove di reattività) e le relative indicazioni di sicurezza:

- NaOH, pellet, >99%, ACS Reagent, K<0.02%, Sigma-Aldrich
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Ni<0.001%, ACS Reagent, Sigma-Aldrich
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%, ACS Reagent, Sigma-Aldrich
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, ACS Reagent, Sigma-Aldrich
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, >99.8%, ACS Reagent, Fluka

2.4.1. Sintesi del catalizzatore

- NaOH

Può causare ustioni chimiche e danni permanenti in caso di contatto; può causare cecità in caso di contatto con gli occhi; è necessario utilizzare guanti, protezioni per gli occhi e indumenti protettivi. La solubilizzazione in acqua è fortemente esotermica, pertanto può causare l'ignizione di sostanze infiammabili; evitare l'utilizzo di contenitori metallici.

- Cobalto nitrato esaidrato

È un forte ossidante, a contatto con altri materiali può causare incendi. È nocivo per ingestione, per inalazione e causa irritazioni a pelle, occhi e vie respiratorie. Esposizione cronica può causare problemi a tiroide, polmoni, cuore e reni.

- Ferro(III) nitrato nonaidrato

Causa deboli irritazioni se inalato, ingerito o se entra a contatto con la pelle, l'esposizione cronica può causare danni al fegato.

- Manganese nitrato esaidrato

Causa irritazione per contatto oculare. Può provocare disturbi come metaemoglobinemia con cefalea, difficoltà respiratorie, spasmi, cianosi, ipotensione, aritmie.

- Ossidi di ferro

Gli ossidi sintetizzati sono generalmente non tossici. È necessario comunque utilizzare una maschera contro le polveri, soprattutto se si impiega in forma polverulenta.

Parte sperimentale

2.4.2. Reagenti

- Etanolo

Sia il liquido sia i vapori sono facilmente infiammabili, pertanto bisogna lavorare lontano da fonti di calore, scintille, fiamme libere e superfici riscaldate (ULF e LFL di 19%vol e 3.3%vol, Flash-point 14.0°C in vaso chiuso, temperatura di autoaccensione 363.0°C).

Tossicità acuta, LD50 Orale-ratto 7060 mg/kg, CL50 inalazione-ratto 10h-20000ppm, può causare leggera irritazione agli occhi e alle vie respiratorie.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Caratterizzazione delle ferriti

3.1.1 Caratterizzazione XRD

Gli ossidi misti a base di ferro utilizzati per le prove catalitiche sono stati caratterizzati prima della reazione di *chemical loop* con l'obiettivo di studiare la loro struttura e confermare la buona riuscita della sintesi.

Le ferriti sono state dapprima caratterizzate mediante diffrazione ai raggi X (tecnica XRD, vedi paragrafo 2.3.1.) affinché fosse confermata l'effettiva presenza della struttura a spinello; i pattern di diffrazione dei campioni calcinati a 450 °C per 8 ore sono riassunti in figura 9.

Grazie al confronto con i database presenti nel software di analisi dei diffrattogrammi, si può concludere che le ferriti non stechiometriche sintetizzate mostrano tutte la caratteristica fase *spinello* della magnetite (Fe_3O_4), come riportato nei lavori precedenti ^{[52][53]}.

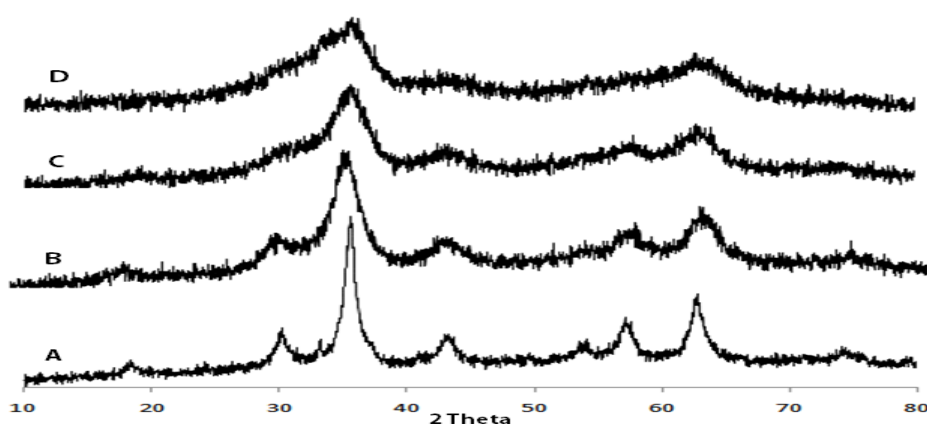


Figura 15: patterns XRD delle ferriti miste non stechiometriche calcinate a 450°C: (A) $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$; (B) $\text{Co}_{0.54}\text{Mn}_{0.06}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$; (C) $\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$; (D) $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$

Risultati e discussione

Generalmente, gli ossidi a base di ferro (MeFe_2O_4) presentano una struttura a spinello “inversa” in cui i sedici cationi trivalenti occupano in egual percentuale le cavità ottaedriche e tetraedriche formate dai trentadue atomi di ossigeno, mentre gli otto cationi bivalenti si trovano tutti in coordinazione ottaedrica. Nonostante il Fe_3O_4 e il $\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$ abbiano questa struttura, ciò non è vero per il $\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$, il quale presenta una struttura “normale” in cui i cationi trivalenti sono in coordinazione ottaedrica e quelli bivalenti in tetraedrica.

Comparando i diffrattogrammi ottenuti per i vari campioni, si può notare che le bande di riflessione dei campioni contenenti Mn sono più allargate rispetto a quella relativa alla ferrite contenente Co. Per questo motivo possiamo concludere che le ferriti non stechiometriche con Mn non presentano una fase perfettamente cristallina, bensì sono in una forma parzialmente amorfa.

3.1.2. Caratterizzazione BET

Al fine di evidenziare ulteriori differenze tra le ferriti non stechiometriche sintetizzate, è stata eseguita un’analisi BET a singolo punto per misurarne l’area superficiale specifica. I risultati di tale analisi sono riassunti in tabella 3:

<u>Campione</u>	<u>BET, m²/g</u>
$\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$	74
$\text{Co}_{0,54}\text{Mn}_{0,06}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$	88
$\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$	138
$\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$	157

Tabella 3: aree superficiali specifici dei campioni ottenute attraverso tecnica BET

Dalla tabella 3, è facile osservare che il catalizzatore che presenta l’area superficiale specifica maggiore è il $\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$. All’aumentare della frazione di Co, invece, si registra una diminuzione dell’area superficiale la quale può essere causata dall’aumento della cristallinità del materiale, come si può riscontrare dagli spettri XRD.

3.1.3. Caratterizzazione morfologia al TEM

Per approfondire lo studio della morfologia, struttura e dimensioni delle particelle dei catalizzatori essi sono stati analizzati al microscopio elettronico a scansione (TEM). Dalle immagini ottenute è stato possibile osservare che i campioni preparati attraverso il metodo della co-precipitazione possiedono una certa uniformità sia di morfologia sia per quanto riguarda la distribuzione delle dimensioni particellari (circa 2-6 nm). Un esempio d'immagine ricavata al TEM è quella in figura 16, relativa al $\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$:

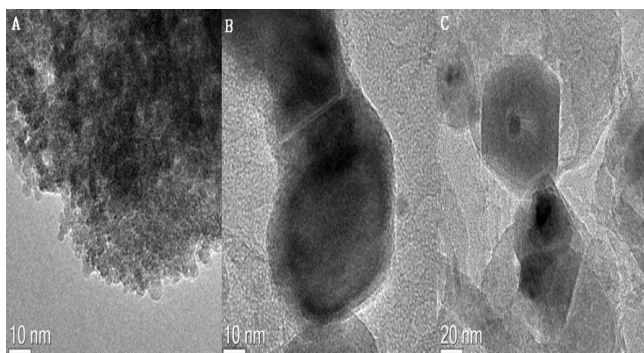


Figura 16: immagine TEM del $\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$ “fresco” ed “esausto”: (A) materiale fresco, calcinato a 450°C ; (B) materiale “esausto” dopo 4 cicli di reazione da 20 min più successive riduzione con etanolo 20 min; (C) dopo 5 cicli da 20 min.

Da questa immagine, si può osservare che dopo le reazioni di *reforming* ciclico le dimensioni dei cristalliti aumentano rispetto a quelle del catalizzatore “fresco”. Inoltre, all'aumentare del numero di cicli compiuti sul catalizzatore, aumentano le dimensioni dei cristalli e la loro forma diventa sempre più smussata e meglio definita. Questo è dovuto al fenomeno di *sintering*, o di aggregazione delle particelle dell'ossido.

Tutti i materiali testati presentano il problema della formazione di *coke*, che si accumula sulla superficie del catalizzatore. La sua quantità aumenta ciclo dopo ciclo a causa della sua incompleta ossidazione con acqua a queste temperature (450°C). Come conseguenza, i materiali vanno incontro a significativi

Risultati e discussione

cambiamenti morfologici come l'aumento delle dimensioni delle particelle fino a 90-100 nm.

3.1.4. Caratterizzazione TPR

Su ogni campione "fresco" è stata eseguita un'analisi di riduzione in programmata di temperatura (TPR, vedi paragrafo 2.2.2.) affinché sia investigato il ruolo dei differenti metalli, o diverso rapporto di essi, sulla riducibilità delle ferriti modificate. I profili di riduzione, utilizzando H₂ come agente riducente, sono riportati nelle figure seguenti.

La posizione della temperatura massima di riduzione può variare da campione a campione in relazione alle dimensioni delle particelle e della rampa di temperatura utilizzata.

La sostituzione, nella struttura delle ferriti, degli ioni ferro con altri cationi bivalenti influenza la mobilità dell'ossigeno nel solido, pertanto è modificata la riducibilità del materiale ^[54].

I grafici mostrati nelle figure che seguono mostrano la *deconvoluzione* (ossia, l'elaborazione digitale dei profili TPR attraverso una tecnica di correzione basata sull'applicazione di un apposito algoritmo) dei profili di riduzione dei materiali testati e le corrispondenti temperature. In questo modo, attraverso il confronto dai dati di letteratura e dalle temperature è stato possibile discriminare le riduzioni che avvengono nel materiale ^{[55][56][57]}.

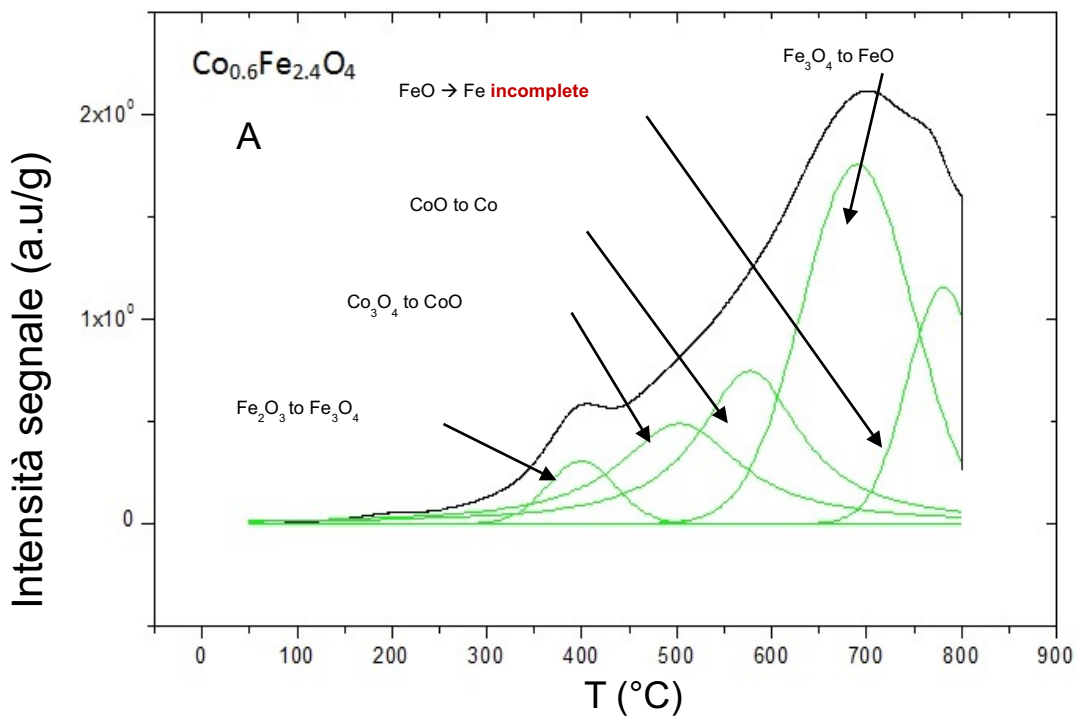


Figura17: profilo TPR del $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$.

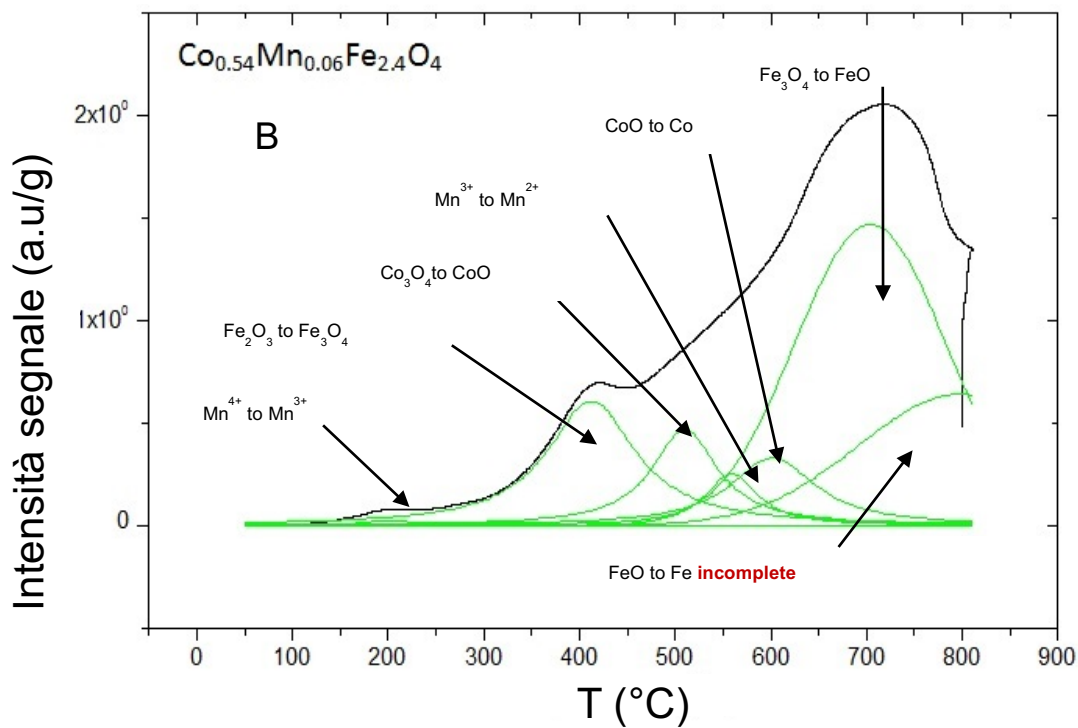


Figura 18: profilo TPR del $\text{Co}_{0.54}\text{Mn}_{0.06}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$.

Risultati e discussione

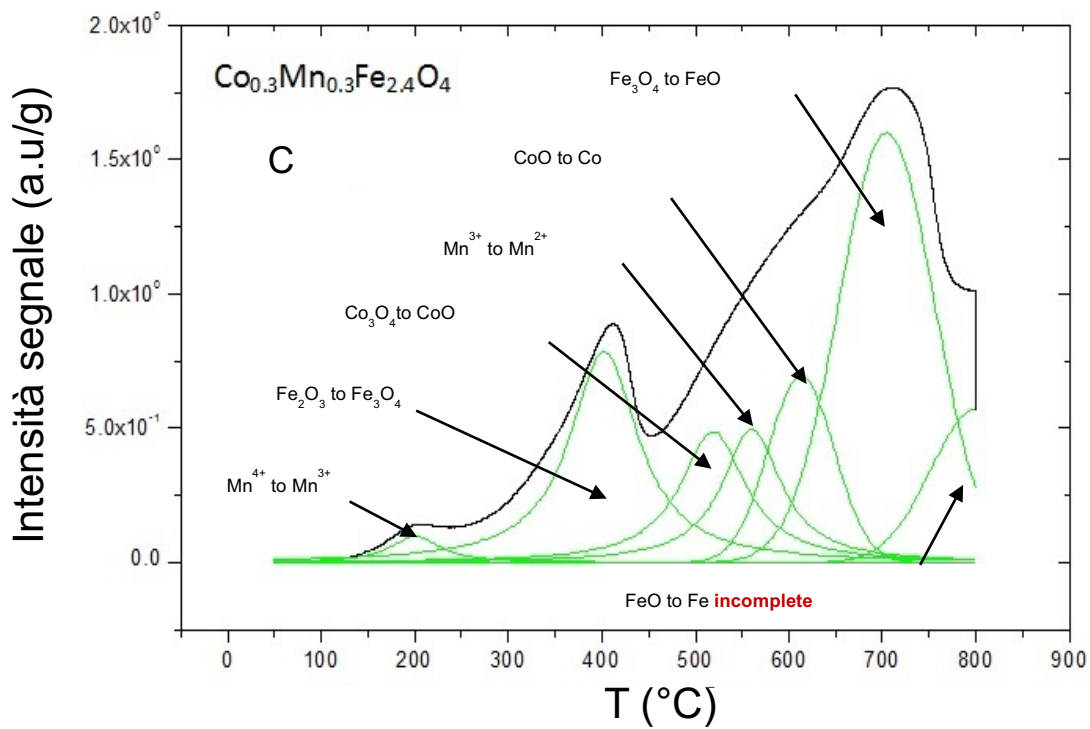


Figura 19: profilo TPR del $\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$.

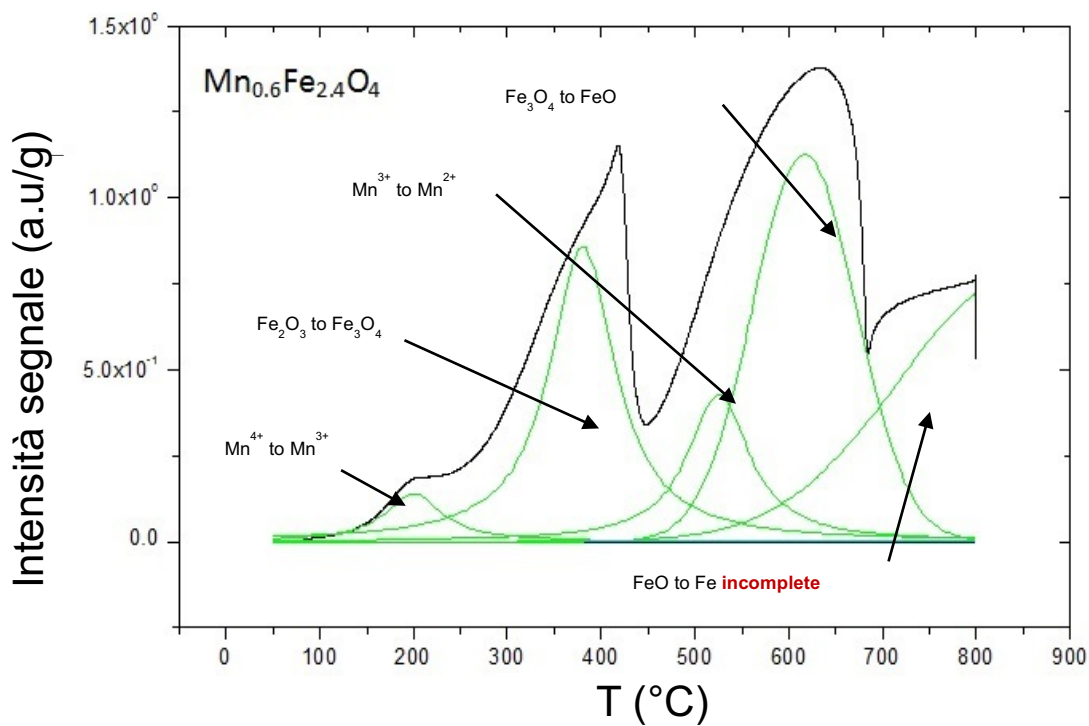
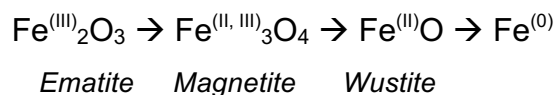


Figura 20: profilo TPR del $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$.

Da una prima analisi dei dati, si può osservare che tutte le ferriti modificate mostrano principalmente due processi di riduzione:

- La riduzione dell'ossido di ferro a ferro metallico (stato di ossidazione formale "zero")
- Riduzione degli ossidi del metallo (o combinazione di metalli) aggiunto alla struttura a metallo con stato di ossidazione formale "zero"

La riduzione dell'ossido di ferro può essere riassunta come segue:



Come già accennato nel paragrafo 1.3.1.1. (in cui viene espressa la dipendenza delle proprietà redox delle ferriti dall'aggiunta di cationi metallici), la riduzione dell'ossido di ferro dipende strettamente dalla presenza di altri metalli presenti nel reticolo cristallino della ferrite modificata ^{[54][56]}. Questo fenomeno incide soprattutto sulla temperatura alla quale avvengono gli stadi di riduzione.

Nel profilo TPR del $\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$ (fig. 17) si può osservare che sono presenti cinque stadi di riduzione:

- A circa 400 °C, riduzione dell'Ematite ($\text{Fe}^{(\text{III})}_2\text{O}_3$) a Magnetite ($\text{Fe}^{(\text{II}, \text{III})}_3\text{O}_4$)
- A circa 502 °C, riduzione del Co_3O_4 a CoO
- A circa 576 °C, riduzione del CoO a Co metallico
- A 690 °C, riduzione della Magnetite a Wustite ($\text{Fe}^{(\text{II})}\text{O}$)
- A 780°C, inizia ad avvenire la riduzione del FeO a Fe^0 , ma non è stato possibile arrivare al suo completamento.

Risultati e discussione

Per quanto riguarda la ferrite modificata esclusivamente con Manganese (fig. 20), $Mn_{0,6}Fe_{2,4}O_4$, la *deconvoluzione* dello spettro TPR ha mostrato il susseguirsi di cinque stadi:

- A circa 200 °C, riduzione del Mn^{4+} a Mn^{3+}
- A circa 380 °C, riduzione dell'ematite ($Fe^{(III)}_2O_3$) a magnetite ($Fe^{(II,III)}_3O_4$)
- A circa 525 °C, riduzione del Mn^{3+} a Mn^{2+}
- A circa 616 °C, riduzione della magnetite a wustite ($Fe^{(II)}O$)
- A circa 850 °C, inizio riduzione del FeO a Fe^0

Questi risultati sono in perfetto accordo con quelli ottenuti da Khan et al. [56].

Dall'analisi TPR di questo materiale, possiamo constatare che nelle condizioni sperimentali utilizzate non è avvenuta la riduzione del MnO a Mn^0 ; questo è dovuto al potenziale di riduzione molto negativo di questa specie (-1,18 eV), dal quale è possibile comprendere l'estrema difficoltà di questo processo.

Dai risultati ottenuti è possibile, inoltre, appurare che la presenza di Mn all'interno della struttura a spinello della ferrite modificata facilita il processo di riduzione della specie Fe^{3+} a Fe^{2+} (riduzione $Fe^{(III)}_2O_3 \rightarrow Fe^{(II,III)}_3O_4$). Ciò nonostante, lo stadio che coinvolge il passaggio da FeO a Fe^0 avviene ad una temperatura maggiore rispetto alle altre ferriti modificate. Questo fenomeno può essere attribuito preliminarmente alla formazione di una struttura mista sia a spinello "normale" sia "inverso", di composizione $A_\delta B_{(1-\delta)}[A_\delta B_{(2-\delta)}]O_4$, la quale può ostacolare il processo di riduzione della specie.

Per quanto concerne i sistemi modificati sia con Co sia Mn (fig. 18 e 19), dalla *deconvoluzione* del profilo TPR, si evidenzia la presenza di sette picchi differenti, relativi sia alla riduzione dell'ossido di ferro:

- A circa 400 °C, riduzione dell'ematite ($Fe^{(III)}_2O_3$) a magnetite ($Fe^{(II,III)}_3O_4$)

- A circa 700 °C, riduzione della magnetite a wustite ($\text{Fe}^{(II)}\text{O}$)
- A circa 800 °C, inizio riduzione del FeO a Fe^0 (incompleta in entrambi gli spettri)

Sia di quella degli ossidi dei metalli inseriti nella struttura:

- $\text{Co}_x\text{O}_y \rightarrow \text{Co}^0$ ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ a circa 500 °C, $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$ a circa 600 °C)
- $\text{Mn}_x\text{O}_y \rightarrow \text{MnO}$ ($\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ a circa 200 °C, $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ a circa 560 °C)

Dai dati TPR sulle ferriti con un rapporto misto Co/Mn si può concludere che i due metalli influenzano vicendevolmente il comportamento del materiale realizzando un effetto combinato sul profilo di riduzione delle ferriti modificate. In particolar modo, in questi sistemi si ottiene una cooperazione dei due metalli che si traduce in un diverso profilo TPR del materiale.

3.2. Test di reattività catalitica

Per comprendere il comportamento delle ferriti miste non stechiometriche sono state condotte delle prove di reattività sull'impianto in scala di laboratorio.

Le condizioni di reazione sono state scelte sulla base del lavoro precedente del Dott. Trevisanut, basato sullo studio della reattività della Magnetite e delle ferriti stechiometriche CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 ^{[53][58]}. Conducendo la fase di riduzione con etanolo per 20 minuti, il catalizzatore viene costantemente ridotto fino al raggiungimento del suo "stato stazionario" in cui le composizioni rimangono stabili. In questo modo, è stato possibile evitare l'ulteriore formazione di *coke*, che avviene in particolar modo quando il catalizzatore è fortemente ridotto.

Risultati e discussione

3.2.1. Riduzioni delle ferriti metallo-modificate con etanolo alla temperatura di 450 °C

Nei grafici raccolti nella figura 21, sono mostrate la conversione dell'etanolo e le rese dei principali prodotti di reazione (rese maggiori del 5%). Questi dati sono stati ottenuti durante la prima fase del *reforming ciclico*, in cui il catalizzatore è ridotto dall'etanolo ad una temperatura di 450 °C per 20 minuti.

Come si può notare dal grafico A, B e C in figura 21, le ferriti mostrano un comportamento del tutto simile, ad eccezione di quella contenente Mn ($Mn_{0,6}Fe_{2,4}O_4$).

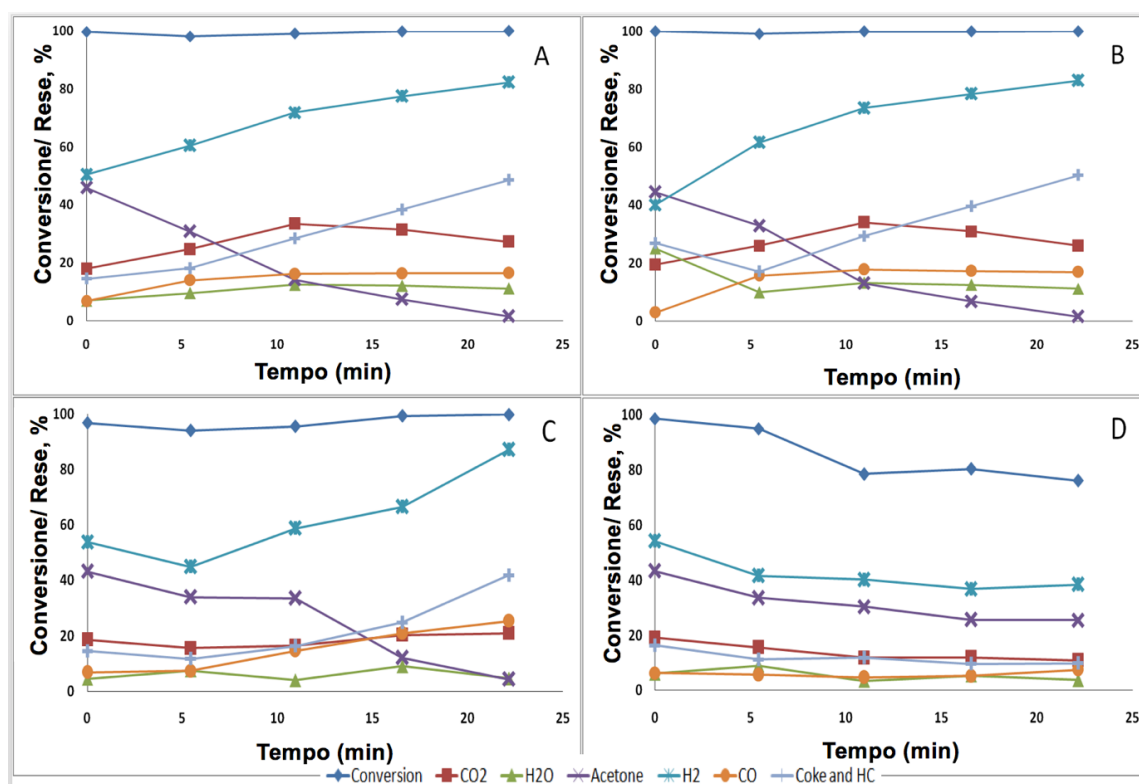
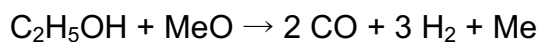
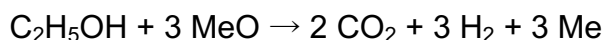


Figura 21: rese e conversioni dei prodotti principali durante la riduzione con etanolo a 450 °C, per 20 minuti (A) $Co_{0,6}Fe_{2,4}O_4$ (B) $Co_{0,54}Mn_{0,06}Fe_{2,4}O_4$ (C) $Co_{0,3}Mn_{0,3}Fe_{2,4}O_4$ (D) $Mn_{0,6}Fe_{2,4}O_4$.

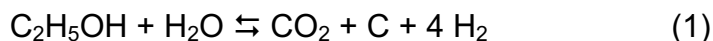
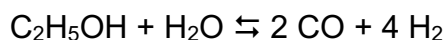
La conversione di etanolo è costante durante tutto il tempo di reazione ed è pari al 100 % già dal primo minuto di reazione. Il prodotto che si forma in maniera più consistente è idrogeno con una resa iniziale del 50%, la quale raggiunge l'82 % mano a mano che lo spinello viene ridotto.

Anche CO e CO₂ mostrano un andamento crescente della loro resa mano a mano che il materiale è stato ridotto. Grazie a queste prime analisi è stato possibile intuire che la reazione principale che avviene sulle ferriti metallo-modificate è la parziale ossidazione dell'etanolo:



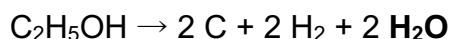
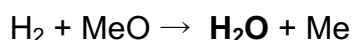
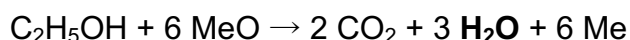
(con Me = ferrite mista non stechiometrica)

Considerata, però, la formazione di una notevole quantità di acqua durante il periodo della reazione, non si può escludere anche un contributo della reazione di *reforming* dell'etanolo:



Queste due reazioni, al contrario delle prime due, non contribuiscono alla riduzione del solido.

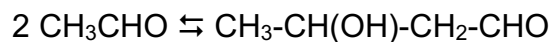
La formazione di acqua, con un rese massime comprese tra l'8 e il 20% circa, è da attribuire a diverse reazioni:



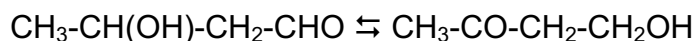
Dalle prove di reattività è stato evidenziato che la resa in Acetone decresce con il tempo. La sua formazione è da imputare alla successione di una serie di reazioni dall'acetaldeide (che si forma dalla deidrogenazione o dalla deidrogenazione ossidativa dell'etanolo):

- *Condensazione aldolica*

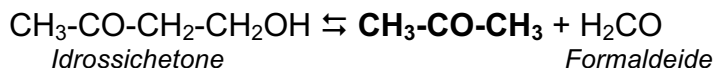
Risultati e discussione



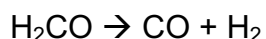
- *Disproporzione intramolecolare*



- *Retro-condensazione aldolica*



Queste reazioni sono reversibili, perciò l'equilibrio potrebbe spostarsi verso la formazione di acetone in conseguenza alla decomposizione di formaldeide a CO e H₂:



Quindi, la reazione globale, cioè la stechiometria della reazione che porta alla formazione di acetone a partire da etanolo, è la seguente:



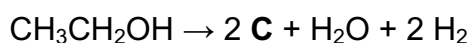
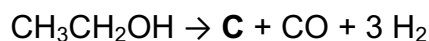
È quindi possibile calcolare la resa in acetone considerando la trasformazione solo sulla base del bilanciamento degli atomi. Così facendo la trasformazione di etanolo ad acetone può essere scritta nella forma:



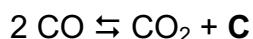
Pertanto, ai soli fini del bilancio atomico sugli atomi di C, si può esprimere la resa in acetone moltiplicando la sua concentrazione per 3/2. Nei grafici riportati, la resa in acetone è stata espressa tenendo in considerazione quest'aspetto.

La formazione di *coke* e dei composti più pesanti, soprattutto aromatici, avviene fin dai primi minuti di reazione in rese del 20 %, che aumentano nel corso della riduzione.

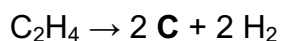
Il *coke* si origina a partire da deidrogenazioni e deossigenazione totale dell'etanolo, oltre che dalla reazione (1):



L'elevata resa in idrogeno è quindi dovuta anche alla formazione di *coke*, il quale può derivare dalla reazione di disproporzione della CO (*reazione di Boudouard*):



Nel campo della catalisi acida, la formazione di *coke* è tuttavia ricondotta principalmente alla oligomerizzazione, ciclizzazione e deidrogenazione di olefine. Dato che l'etilene è, in effetti, uno dei prodotti (minoritario, rese < 5%) della reazione è possibile che il precursore del *coke* sia l'etilene:



Nel caso delle ferriti da noi utilizzate è difficile, però, identificare siti con forza acida sufficiente da catalizzare questo processo di formazione del *coke*.

I risultati ottenuti per i campioni $\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,54}\text{Mn}_{0,06}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$ e $\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$ dimostrano una distribuzione dei prodotti analoghi. Ciò nonostante, si osservano differenze rilevanti in termini di conversione di etanolo che aumentano d'importanza accrescendo il contenuto di Mn.

Come si può, infatti, notare dal grafico del $\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$, all'inizio della reazione la conversione di etanolo è del 100 %, dopodiché decresce fino al 80 %. Il motivo di questo comportamento può essere spiegato considerando l'accumulo di una fase di MnO nel catalizzatore a seguito della sua riduzione. Questa specie ha un'elevata stabilità termodinamica perciò risulta difficile la sua successiva riduzione a Mn^0 , portando ad una diminuzione della conversione dell'agente riducente (l'etanolo).

Come già accennato in precedenza, in queste condizioni è impossibile evitare la formazione di specie carboniose e di *coke*. Malgrado ciò, è possibile diminuire la quantità prodotta di queste sostanze modificando la composizione della ferrite, come mostrato in fig. 22, in cui è rappresentata la resa totale dei composti carboniosi, *coke* e "pesanti", integrata sul tempo di riduzione (20 minuti).

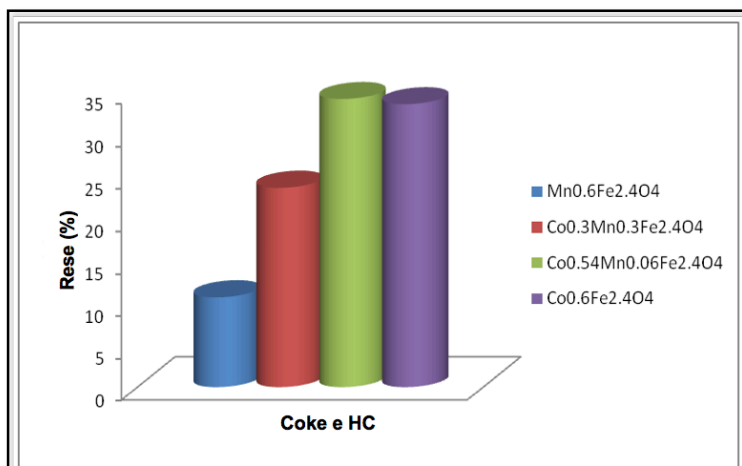


Figura 22: resa totale dei composti carboniosi, *coke* e “pesanti”, integrata sul tempo di riduzione con etanolo (20 minuti) a 450 °C

Dall’analisi dei grafici, si può attestare che la presenza del manganese nella struttura fa sì che la deposizione di *coke* sul catalizzatore diminuisca. Quest’aspetto è di enorme importanza considerando che la formazione di *coke* è il problema principale del processo al fine di produrre H₂ “libero” da sottoprodotti carboniosi.

In figura 23 sono mostrate le altre rese integrali per i vari prodotti che si formano durante questo stadio. La particolarità di questi risultati è rappresentata dai campioni con il più alto contenuto di Cobalto, Co_{0,6}Fe_{2,4}O₄, Co_{0,54}Mn_{0,06}Fe_{2,4}O₄, i quali mostrano la maggior reattività durante questo stadio di ossidazione/decomposizione anaerobica dell’etanolo e le maggiori rese in CO₂, CO e H₂O.

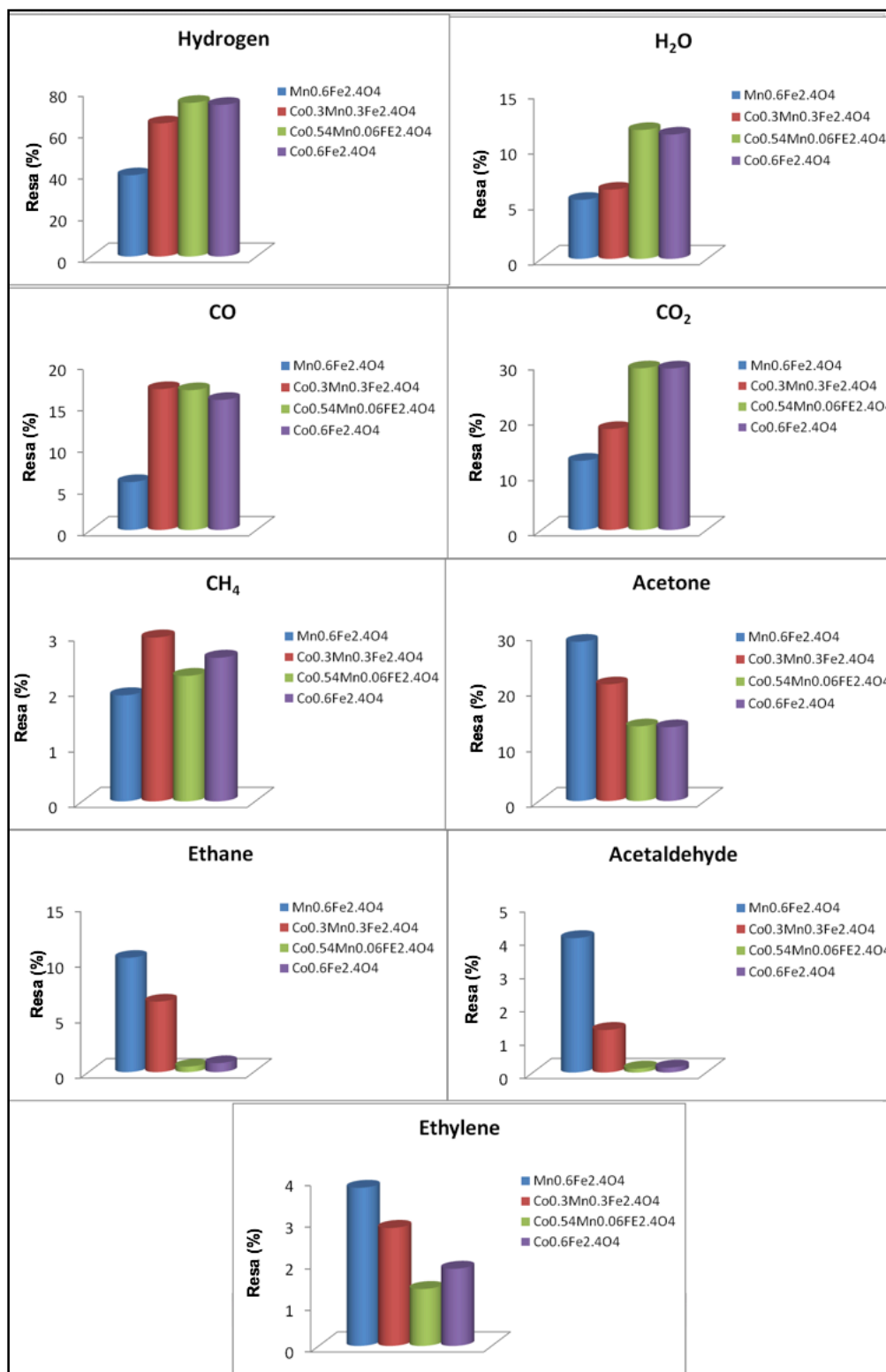


Figura 23: rese integrali per i principali prodotti ottenuti durante lo stadio di riduzione a 450 °C, per 20 minuti.

Risultati e discussione

D'altro canto, la ferrite $Mn_{0,6}Fe_{2,4}O_4$ appare come la più reattiva per quanto riguarda la formazione di acetone, risultante dalle reazioni di condensazione-retrocondensazione aldolica dell'acetaldeide.

Il diverso comportamento redox delle ferriti metallo modificato è evidenziato in figura 24. In questo grafico è tracciata la percentuale di riduzione del materiale in funzione del tempo di reazione, calcolato sulla base del bilancio all'ossigeno (vedi paragrafo 2.3.2.1.) [58].

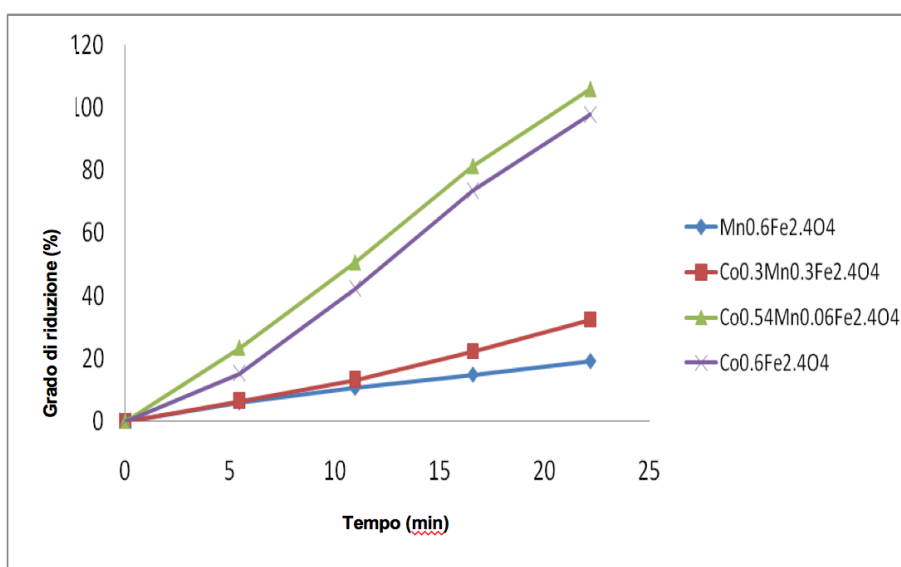


Figura 24: grado di riduzione percentuale delle ferriti miste non stechiometriche.

Nonostante l'area superficiale delle ferriti non stechiometriche diminuisca con l'aumentare del contenuto di cobalto, i campioni $Co_{0,6}Fe_{2,4}O_4$ e $Co_{0,54}Mn_{0,06}Fe_{2,4}O_4$ sono quelli che mostrano un grado di riduzione maggiore, quasi 100%, rispetto alle ferriti con manganese, che raggiunge al massimo il 20%. Questo ci suggerisce che le differenze nella riducibilità del materiale modificato è strettamente legato alla natura del catione metallico e alla sua reattività intrinseca.

3.2.2. Ri-ossidazione delle ferriti metallo-modificate con vapore d'acqua alla temperatura di 450 °C

Il secondo stadio del *reforming ciclico* è la ri-ossidazione del materiale con vapore d'acqua a 450 °C per un tempo di reazione di 20 minuti. Nella figura 25 sono tracciati i grafici relativi alle rese di H₂, CO₂ e CO in funzione del tempo di reazione (20 minuti). Le rese sono state calcolate rispetto alla percentuale molare di acqua in ingresso; per CO e CO₂ il calcolo è stato eseguito rispetto al numero di atomi di ossigeno entranti con la corrente di vapore.

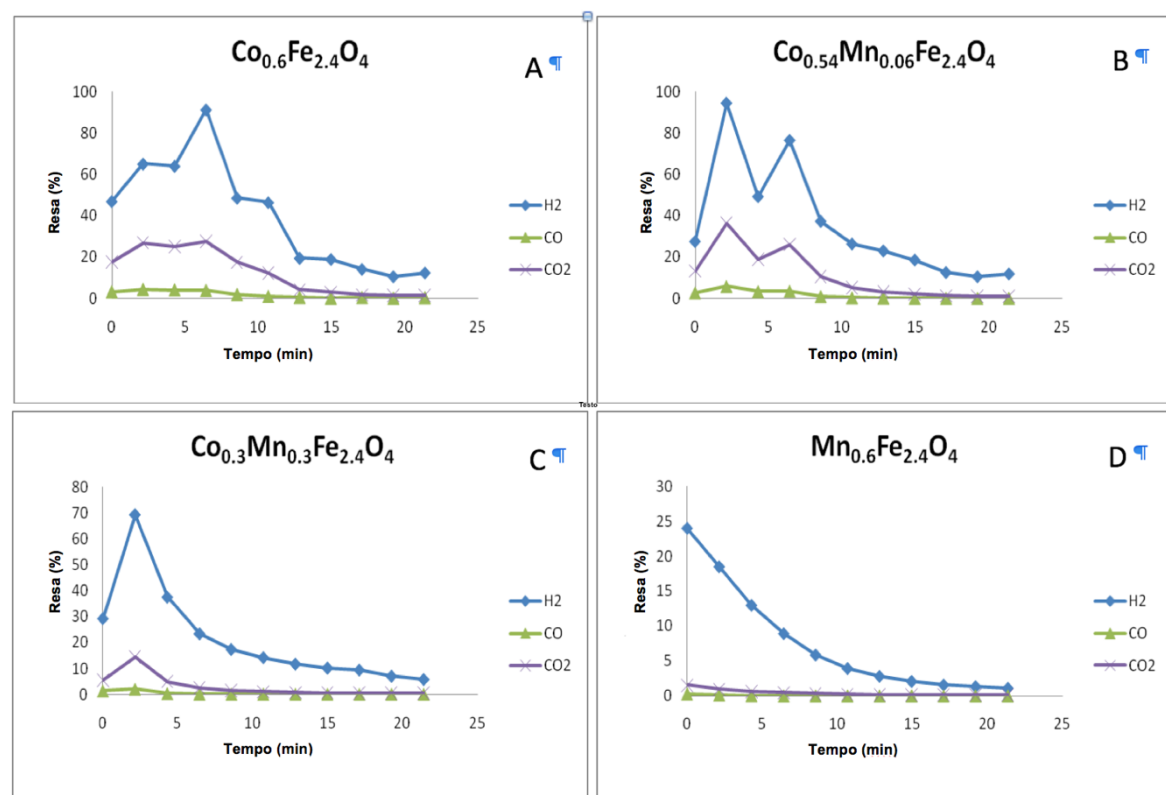
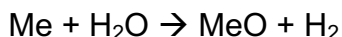


Figura 25: rese ottenute durante la ri-ossidazione del materiale con vapore d'acqua a 450°C per 20 minuti: (A) $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$; (B) $\text{Co}_{0.54}\text{Mn}_{0.06}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$; (C) $\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$; (D) $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$.

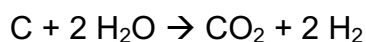
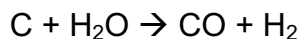
Come si può evidenziare dai grafici in figura 25, la formazione di H₂ inizia con un certo ritardo a causa del sistema di alimentazione. Dopo questo breve lasso di tempo, si registra un'elevata resa in H₂ dovuta a due contributi:

Risultati e discussione

- Ri-ossidazione dell'ossido metallico precedentemente ridotto (indicato con Me)



- Gassificazione del *coke* che si è depositato sul materiale durante il primo stadio del *chemical loop*



In figura 26, è rappresentato per ciascun campione testato la resa totale in H_2 , CO_2 e CO , integrata sull'intero tempo di ossidazione (20 min).

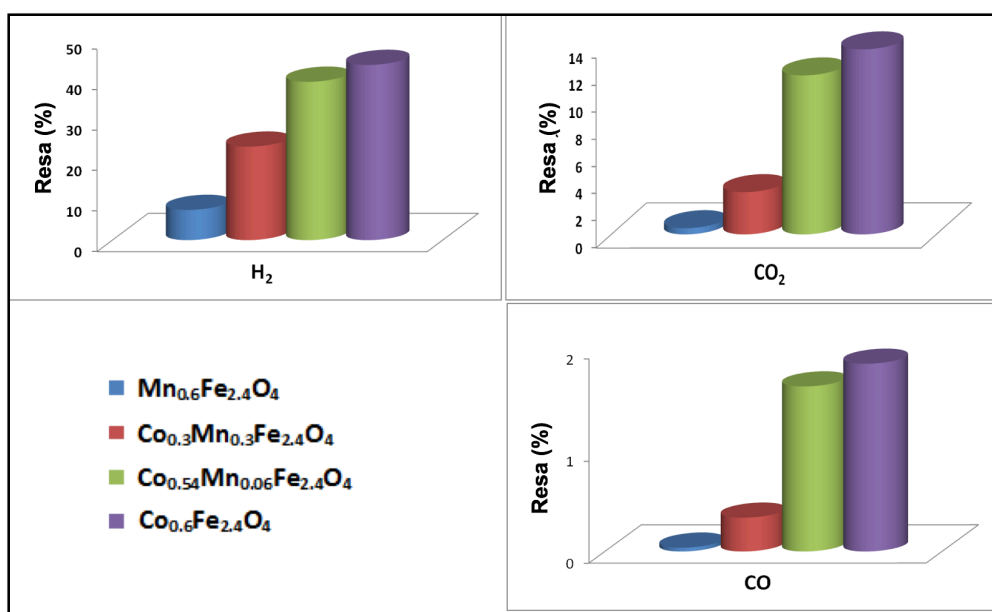


Figura 26: rese integrali in H_2 , CO_2 , CO durante lo stadio di ri-ossidazione con acqua a 450°C , per 20 min.

Come visibile negli istogrammi, la più alta resa in H_2 è stata ottenuta con $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0.54}\text{Mn}_{0.06}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ e $\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$.

Il problema più rilevante che si presenta in questo stadio e accomuna tutti i campioni, è la formazione di CO e CO_2 (Fig 25 e 26). Questi prodotti si generano dalla gassificazione dei residui carboniosi che si formano durante lo step di riduzione con etanolo.

Tra i materiali impiegati la differenza più importante è quella relativa alla produzione di CO_x . In accordo con i risultati ottenuti, i campioni contenenti

manganese sono i più selettivi verso la formazione d'idrogeno, come mostrato in tabella 4, in cui è riportato il rapporto tra la resa totale di H₂ e quella di CO + CO₂. Occorre puntualizzare che la quantità di idrogeno prodotta non deriva esclusivamente dalla reazione di gassificazione del *coke*, reazioni (2) e (3), bensì dalla riduzione del materiale. Tale risultato è confermato dal fatto che il rapporto delle rese di H₂ rispetto a CO e CO₂ risulta essere molto maggiore di due (valore massimo se la formazione di idrogeno fosse da imputare solamente alla reazione di gassificazione).

	H ₂ /CO+CO ₂
Mn_{0.6}Fe_{2.4}O₄	28.0
Mn_{0.3}Co_{0.3}Fe_{2.4}O₄	12.2
Mn_{0.06}Co_{0.54}Fe_{2.4}	5.2
Co_{0.6}Fe_{2.4}O₄	5.0

Tabella 4: rapporto tra la resa totale di H₂ e quella di CO + CO₂ durante lo stadio di ri-ossidazione con acqua.

4. CONCLUSIONI E PROSPETTIVE

In questo lavoro di tesi ho studiato la possibilità di condurre un processo ciclico di *reforming* dell'etanolo, con l'obiettivo di produrre idrogeno "libero" da sottoprodotti carboniosi, utilizzando ferriti miste non stechiometriche come vettori di elettroni/O²⁻.

Questo studio ha dimostrato come, incorporando cationi metallici bivalenti nella struttura cristallina della magnetite (Fe₃O₄) si evidenziassero delle differenze nelle proprietà di ossido-riduzione del materiale a seconda della natura del catione. Queste differenze hanno, inoltre, influenzato il comportamento delle ferriti durante la reazione ed è stato possibile capire quale materiale avesse le caratteristiche migliori per l'attuazione del processo.

Da tale studio si è potuto constatare che le due ferriti con il più alto contenuto di manganese, Mn_{0,6}Fe_{2,4}O₄ e Co_{0,3}Mn_{0,3}Fe_{2,4}O₄, sono quelle meno attive nella formazione di CO e CO₂ durante il secondo stadio del ciclo. Il motivo è da ricercarsi nella parziale ri-ossidazione del *coke* formatosi durante il primo step. Questo può essere dovuto al basso grado di riduzione raggiunto da queste ferriti durante il primo stadio poiché il materiale ridotto catalizza la gassificazione del *coke* con acqua.

La ferrite mista non stechiometrica più promettente è stata Co_{0,3}Mn_{0,3}Fe_{2,4}O₄. Questo materiale riesce a combinare la minore formazione di *coke*, durante il primo *step*, e CO_x, durante il secondo stadio di ri-ossidazione con l'acqua, producendo comunque idrogeno in buona resa.

Lo studio del comportamento di questi materiali durante il corso della reazione ha mostrato però, che la formazione di *coke* rappresenta la problematica più rilevante. Per questo motivo, la prospettiva futura su questo progetto consiste nell'introduzione di un terzo *step* di ri-ossidazione con aria al fine di rimuovere completamente i residui carboniosi che si formano durante la riduzione con etanolo^{[59][60]}.

Un'altra prospettiva, per migliorare il processo e renderlo più attrattivo da un punto di vista industriale, è quella di ridurre sempre più la formazione di specie

Conclusioni e prospettive

carboniose durante il ciclo. A tal fine, occorre continuare a modificare la composizione del catalizzatore per modularne le proprietà redox, così da ottimizzare il rapporto tra grado di riduzione e deposizione di *coke*.

5. BIBLIOGRAFIA

- [¹] US Department of Energy and US Department of transportation. *Hydrogen posture plan*. **2006**
- [²] J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton and D. J. Siegel, *Che. Soc. Rev.*, 39, 656-675 **2010**.
- [³] *Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles*, US Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy and the FreedomCAR and Fuel Partnership, downloadable from www.eere.energy.gov .
- [⁴] Ahluwalia R. K.; Hua T. Q.; Peng J. K. and Kumar R. System Level Analysis of Hydrogen Storage Options, *2010 DOE Hydrogen Program Review*, Washington, DC, June 8–11, **2010**.
- [⁵] US Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, FreedomCAR and Fuel Partnership. *Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles*. , www.eere.energy.gov accessed 01/2012, **2009**.
- [⁶] HyCologne project, <http://www.hycologne.de/> accessed 01/**2012**.
- [⁷] AA.VV. Fuel cell basics. In Stolten D., *Hydrogen and Fuel cells: fundamentals, technologies and applications*. Wiley-VCH, ISBN 978-3-527-32711-9, **2010**.
- [⁸] International Energy Agency *Energy Technology Essentials*, Table n°1, **2007**.
- [⁹] *Hyvolution project*, FP6 EU programme, Sustainable Energy System, www.biohydrogen.nl/hyvolution accessed 01/2012, **2006**.
- [¹⁰] AA.VV. Industrial Gases. In *Chemical Economics Handbook*, SRI Consulting, **2007**.
- [¹¹] Strik, D.; Bert, H.; Snel, J.; Buisman, C. Green electricity production with living plants and bacteria in a fuel cell. *International Journal of Energy Research*, 32, 870–876 **2008**.
- [¹²] J. R. Rostrup-Nielsen, “Industrial catalysis, the science and the challenge,” *Catal. Today*, vol. 18, no. 2, pp. 125–145, Nov. **1993**.

Bibliografia

[13] REN21 (Renewable energy policy network for the XXI century), *"Renewables 2011: Global Status Report, 2011.*

[14] Ren, N.; Wang, A.; Cao, G.; Xu, J.; Gao, L. Bioconversion of lignocellulosic biomass to hydrogen: Potential and challenges. *Biotechnology Advances*, 27, 1051–1060 **2009.**

[15] Zinoviev, S.; Müller-Langer, F.; Das, P.; Bertero, N.; Fornasiero, P.; Kaltschmitt, M.; Centi, G.; Miertus, S. Next-Generation Biofuels: Survey of Emerging Technologies and Sustainability Issues. *ChemSusChem*, 3, 1106–1133 **2010.**

[16] Knoef H.; *Handbok of biomass gasification*, Biomass technology group BTG, Enschede, **2005.**

[17] Olah, G. A. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, 2636–2639.

[18] Knoef H.; *Handbok of biomass gasification*, Biomass technology group BTG, Enschede, **2005.**

[19] J. Llorca, P. R. de la Piscina, J. Sales, and N. Homs, "Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts," *Chem. Commun.*, no. 7, pp. 641–642, Jan. **2001.**

[20] A. N. Fatsikostas, D. I. Kondarides, and X. E. Verykios, "Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications," *Chem. Commun.*, no. 9, pp. 851–852, Jan. **2001.**

[21] V. A. Zazhigalov, J. Haber, J. Stoch, A. I. Kharlamov, A. Marino, L. Depero, and I. V. Bacherikova, *12th International Congress on Catalysis, Proceedings of the 12th ICC*, vol. 130. Elsevier, pp. 1805–1810, **2000.**

[22] J. Llorca, "Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming," *J. Catal.*, vol. 209, no. 2, pp. 306–317, Jul. **2002.**

[23] J. . Breen, R. Burch, and H. . Coleman, "Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 39, no. 1, pp. 65–74, Nov. **2002.**

[24] F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, and S. Cavallaro, "H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO

supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts,” *Catal. Commun.*, vol. 5, no. 10, pp. 611–615, Oct. **2004**.

[25] Kudo, A.; Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.*, 38, 253–278 **2008**.

[26] Maeda, K.; Domen, K. Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. *J. Phys. Chem. Lett.* , 1, 2655–2661 **2010**.

[27] D. Bürkle and M. Roeb, “DLR scientists achieve solar hydrogen production in a 100-kilowatt pilot plant,” Deutsches Zentrum fuer Luft- und Raumfahrt, **2008**.

[28] Abanades, S.; Charvin, P.; Flamant, G.; Neveu, P. Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy. *Energy*, 31, 2805–2822, **2006**.

[29] Tarquini P., *Grande Progetto Solare Termodinamico, Produzione di idrogeno con cicli termochimici alimentati da energia solare concentrata*, Solterm-Svil ENEA Casaccia **2004**.

[30] J.M. Norbeck, J.W. Heffel, T.D. Durbin, B. Tabbara, J.M. Bowden, M.C. Montani, *Hydrogen Fuel for Surface Transportation, Society of Automotive Engineers Inc.*, Warrendale, PA, , p. 548, **1996**.

[31] S. Hurst, “Production of hydrogen by the steam-iron method,” *Oil Soap*, vol. 16, no. 2, pp. 29–35, Feb. **1939**.

[32] “Reducing and oxidizing apparatus for generating hydrogen from iron ore and steam.” 23 Feb **1915**.

[33] “Producing hydrogen by contact of steam with iron oxide promoted with zinc ferrite.” 15 Aug **1972**.

[34] “Production of hydrogen via the steam-iron process utilizing dual solids recycle.” 06 May **1969**.

[35] T. Nakamura, “Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures,” *Sol. Energy*, vol. 19, no. 5, pp. 467–475, Jan. **1977**.

[36] C. Morris, B.S.a.H.B. *Introduction to X-ray Diffraction (XRD), Basic Theory: Instrument Design. Available from:*

Bibliografia

http://www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen_XRD/XRDModule_Theory_Instrument%20Design_3.html.

[37] S. Cocchi, “A chemical loop approach for methanol reforming,” Università di Bologna, **2012**.

[38] F. Fresno, R. Fernández-Saavedra, M. Belén Gómez-Mancebo, A. Vidal, M. Sánchez, M. Isabel Rucandio, A. J. Quejido, and M. Romero, “Solar hydrogen production by two-step thermochemical cycles: Evaluation of the activity of commercial ferrites,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 7, pp. 2918–2924, Apr. **2009**.

[39] T. Kodama, Y. Kondoh, R. Yamamoto, H. Andou, and N. Satou, “Thermochemical hydrogen production by a redox system of ZrO₂-supported Co(II)-ferrite,” *Sol. Energy*, vol. 78, no. 5, pp. 623–631, May **2005**.

[40] U. Cornaro and D. Sanfilippo, “Catalytic system and process for the production of hydrogen,” 2004/0152790 A102, Feb **2004**.

[41] M. F. Bleeker, H. J. Veringa, and S. R. A. Kersten, “Pure Hydrogen Production from Pyrolysis Oil Using the Steam–Iron Process: Effects of Temperature and Iron Oxide Conversion in the Reduction,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 1, pp. 53–64, Jan. **2010**.

[42] M. F. Bleeker, S. R. A. Kersten, and H. J. Veringa, “Pure hydrogen from pyrolysis oil using the steam-iron process,” *Catal. Today*, vol. 127, no. 1–4, pp. 278–290, Sep. **2007**.

[43] M. Bleeker, S. Gorter, S. Kersten, L. Ham, H. den Berg, and H. Veringa, “Hydrogen production from pyrolysis oil using the steam-iron process: a process design study,” *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 12, no. 2, pp. 125–135, Jul. **2010**.

[44] C.-C. Cormos, “Evaluation of iron based chemical looping for hydrogen and electricity co-production by gasification process with carbon capture and storage,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 6, pp. 2278–2289, Mar. **2010**.

[45] F. Li, H. R. Kim, D. Sridhar, F. Wang, L. Zeng, J. Chen, and L.-S. Fan, “Syngas Chemical Looping Gasification Process: Oxygen Carrier Particle Selection and Performance,” *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 8, pp. 4182–4189, Aug. **2009**.

- [46] R. Sime, "The redox process for producing hydrogen from woody biomass," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 28, no. 5, pp. 491–498, May **2003**.
- [47] K. Matsuoka, T. Shimbori, K. Kuramoto, H. Hatano, and Y. Suzuki, "Steam Reforming of Woody Biomass in a Fluidized Bed of Iron Oxide-Impregnated Porous Alumina," *Energy & Fuels*, vol. 20, no. 6, pp. 2727–2731, Nov. **2006**.
- [48] H. Song and U. S. Ozkan, "Economic analysis of hydrogen production through a bio-ethanol steam reforming process: Sensitivity analyses and cost estimations," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 1, pp. 127–134, Jan. **2010**.
- [49] Ballarini, N.; Cavani, F.; Passeri, S.; Pesaresi, L.; Lee, A. F.; Wilson, K. Phenol methylation over nanoparticulate CoFe₂O₄ inverse spinel catalysts: The effect of morphology on catalytic performance. *Applied Catalysis A: General*, 366, 184–192 **2009**.
- [50] S. Cocchi, M. Mari, F. Cavani, and J.-M. M. Millet, "Chemical and physical behavior of CoFe₂O₄ in steam–iron process with methanol," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 152–153, pp. 250–261, Jun. **2014**.
- [51] H. Daiping, D. Yunjie, C. Weimiang, L. Yuan, L. Hongyuan, *Journal of Molecular Catalysis* 226, 89-92, **2005**
- [52] S. Cocchi, M. Mari, F. Cavani and J.-M. M. Millet, *Appl. Catal. B Environ.*, 152-153, 250–261, **2014**.
- [53] C. Trevisanut, F. Bosselet, F. Cavani and J. M. M. Millet, *Catal. Sci. Technol.*, , 5, 1280–1289 **2015**.
- [54] G. K. Reddy, P. Boolchand and P. G. Smirniotis, *J. Phys. Chem. C*, 116, 11019–11031, **2012**.
- [55] A. Khan, P. Chen, P. Boolchand and P. Smirniotis, *J. Catal.*, 253, 91–104, **2008**.
- [56] A. Khan and P. G. Smirniotis, *J. Mol. Catal. A Chem.* , 280, 43–51, **2008**.
- [57] L. Zhang and Y. Wu, *Hindawi Publ. Corp. J. Nanomater.* , 6, **2013**.
- [58] C. Trevisanut, M. Mari, J.-M. M. Millet and F. Cavani, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, 5264–5271, **2015**.

Bibliografía

^[59] R. Campo, P. Durán, J. Plou, J. Herguido and J. a. Peña, *J. Power Sources*, , 242, 520–526, **2013**.

^[60] E. Hormilleja, P. Durán, J. Plou, J. Herguido and J. a. Peña, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 5267–5273, **2014**.

